ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JUIN 1961

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée d'une **Conférence de presse** qui aura lieu le 23 juin au Muséum national d'histoire naturelle, à Paris, concernant les dangers qu'un avant-projet du Ministère des Travaux publics risque de faire courir à la **Forêt de Fontainebleau**.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Robert Courrier** présente un Ouvrage publié dans la Collection des Actualités scientifiques et industrielles Hermann, Paris et intitulé : *Études d'endocrinologie*, où sont réunies les acquisitions récentes ayant fait l'objet de séminaires dans sa Chaire du Collège de France en 1960. La première partie envisage les diverses gonadotropines (extraction, purification, propriétés, dosages biologiques). Dans la deuxième partie sont exposés les rapports entre le complexe hypothalamo-hypophysaire et la fonction adrénocorticotrope.

M. **Louis Antoine** adresse une collection de ses travaux de mathématiques.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Théodore Monod** :

Institut français d'Afrique noire. *Cartes ethno-démographiques de l'Afrique occidentale*. Feuilles n° 2.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Paul Dubreil et Marie-Louise Dubreil-Jacotin. *Leçons d'algèbre moderne*.

2° Ciba foundation study group n° 8. *Problems of pulmonary circulation*, in honour of Prof. G. Liljestrand.

3° *Anniversaries in* 1961 *of interest to physicists*, by E. Scott Barr.

4° *A descriptive atlas of New Zealand*, edited by A. H. McLintock.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS, NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Académicien libre en remplacement de M. *Albert Pérard*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
Nombre de votants	62	62	59
	Nombre de suffrages.		
M. Henri Moureu	21	31	29
M. Alfred Fessard	15	20	26
M. Georges Bouligand	13	6	
M. Georges-Albert Boutry	7	4	2
M. Jean Verne	6		2
Bulletins blancs		1	

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue, il est procédé, conformément au règlement, au scrutin de ballotage entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages, MM. Henri Moureu et Alfred Fessard. Le nombre des votants étant de 60, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.
M. Henri Moureu	34
M. Alfred Fessard	26

M. **Henri Moureu**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

MM. **Roger Heim** et **Clément Bressou** sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu le 29 juin 1961, au Muséum national d'histoire naturelle, à Paris, à l'occasion du deux-centième anniversaire de la fondation de l'**Académie d'Agriculture de France**.

M. **André Léauté** est désigné pour représenter l'Académie au **Congrès international de l'automatisation** qui aura lieu à Turin, du 24 au 26 septembre 1961.

M. **Paul Montel** est désigné à nouveau pour représenter l'Académie dans le Comité de direction de la **Caisse nationale des lettres**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation des acides pinoliques en lactones.* Note (*) de M. **Marcel Delépine.**

Rappel de la préparation des acides pinoliques. Expériences relatives à l'action de l'acide sulfurique sur ces acides; dans des conditions déterminées, il se forme une lactone, mais ce n'est pas celle de l'acide pinolique initial.

Le nom d'acide pinolique a été donné par Tiemann [1] (en 1900) à un acide obtenu en chauffant en tube scellé, à 185-200°, 8 g d'acide pinonique avec 10 g de potasse et 10 g d'alcool éthylique pendant 6-7 h. Il fit cette opération avec de l'acide pinonique solide inactif, F 105°, et avec de l'acide liquide optiquement actif, ayant $[\alpha]_D + 15°$ sous 1 dm. A son époque, on ne savait guère préparer l'acide pinonique actif pur cristallisé; quoi qu'il en soit, Tiemann put sortir de ses expériences des acides solides : pour l'inactif, des aiguilles F 99-100°; pour l'actif, de petites aiguilles bien formées, F 114-115° dont il dit qu'une solution alcoolique à 33 % tourne sous 1 dm de — 7° (soit $[\alpha]_D - 21°$).

Lors de notre travail sur l'hydrogénation des composés carbonylés par le nickel Raney, Horeau et moi [2] retrouvâmes très nettement les points de fusion donnés par Tiemann pour ses acides pinoliques, mais ayant été accaparés par de nombreuses autres hydrogénations, nous nous contentâmes de la constatation certaine que l'hydrogénation des acides pinoniques *l*, *d* ou *dl* en milieu légèrement alcalinisé conduisait aux acides pinoliques.

(I) α-pinène — (II) ac. pinonique cis. — (III) ac. pinonique trans. — (IV) ac. pinolique cis.

Une donnée importante de l'expérience de Tiemann est que le milieu fortement alcalin utilisé ne détruit pas la structure primitive de l'acide pinonique, puisque cet auteur a constaté que l'oxydation de ses acides pinoliques régénérait les acides pinoniques primordiaux. Cette observation mérite d'être soulignée, car j'avais démontré, bien longtemps après (en 1936) qu'en milieu alcalin même très faible (0,1 N, par exemple), un acide pinonique actif (ou racémique) se transforme, avec équilibre, en un mélange

du produit initial et de son isomère résultant du déplacement de la chaîne $CH_3.CO$— de l'autre côté de l'anneau tétraméthylénique, par suite de l'énolisation de la fonction cétone; il n'y a de changement que dans la situation du tronçon $CH_3.CO$, puisque le produit isomère reproduit l'acide initial par action des alcalis [*voir* ([3])]. Ayant supposé que les acides pinoniques solides résultant de l'oxydation des pinènes-α (*d*, *l* ou *dl*) en milieu tamponné conservaient les tronçons du cycle hexagonal des pinènes (I) dans leur direction primitive, je leur avais attribué une configuration cis, (II) et, partant, au produit d'isomérisation alcaline une configuration trans, (III), par rapport au cyclobutane qui préexiste dans les pinènes.

Quoi qu'il en soit, l'hydrogénation par le nickel Raney, avec ou sans platine, nous avait conduits, Horeau et moi, aisément aux acides pinoliques. Plus tard, j'ai constaté que l'emploi d'un acide pinonique transformé en mélange cis et trans par les alcalis donnait encore des rendements en acide pinolique cristallisé excellents, ce qu'on pouvait attendre d'après le travail de Tiemann. On arrive régulièrement avec les acides actifs à un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ 27° dans l'alcool ($c = 0,1$); ce pouvoir étant lévogyre avec un acide pinonique dextrogyre (originel, cristallisé) et dextrogyre avec son antipode. Je signale, pour mémoire, que Le Van Thoï ([4]) a obtenu aussi des rendements excellents, voire quantitatifs, avec de l'acide *dl* pinonique et du nickel Raney à la pression atmosphérique, et que Kergomard ([5]), opérant en autoclave en milieu presque neutre, sous pression (80 kg) obtint un acide $[\alpha]_j + 21°,15$ (alcool, $c = 0,32$), en partant d'un acide pinonique lévogyre issu de l'α-pinène lévogyre.

A propos de cette hydrogénation, Trave ([6]), craignant les effets isomérisants des alcalis a hydrogéné de l'acide *dl* pinonique au moyen du borohydrure de potassium en milieu acide carbonique; il a obtenu un acide pinolique F 99-100°, comme celui de Tiemann et rapporté que cet acide se transformait quantitativement en acide *dl* pinonique F 100-102° par oxydation au moyen de CrO_3 en milieu acétique.

Le but de Trave était de déterminer la stéréochimie des dérivés pinoniques au point de vue cis et trans. Il pensait que si son acide pinolique pouvait se transformer en lactone, ce serait une indication sérieuse de la situation en cis des radicaux $CH_3.CHOH$— et —$CH_2.CO_2H$ (IV). Il n'obtint pas de lactone, ce qui inclinait à penser que l'acide pinolique avait la structure trans.

C'est précisément à ce sujet que je présente ce travail. Il se trouve qu'une série d'observations d'un tout autre ordre m'a conduit à l'obtention indubitable d'une lactone, mais ce n'est pas la lactone de l'acide initial; je n'en puis encore donner le mécanisme de production.

Ayant supposé qu'une déshydratation par l'acide sulfurique aboutirait peut être à un résultat, j'ai essayé l'action de l'acide concentré sur les acides pinoliques (actifs ou racémiques); en quelques heures, il s'est

produit, à la température ordinaire, une coloration d'abord rouge avec dégagement d'une forte odeur sulfureuse; au bout de plusieurs semaines, l'acide prend une couleur extraordinairement intense d'un bleu indigo magnifique, observable encore à 1/60 000e par dilution dans l'acide sulfurique; pour le moment, je laisse cette observation de côté. Par la suite, pensant que l'acide agissait ainsi, parce que concentré, j'ai examiné systématiquement l'action d'acides plus ou moins dilués pour m'arrêter aux proportions suivantes : acide sulfurique, 70 g; eau, 30 g; acide pinolique, 10 g. Le mélange d'acide et d'eau étant ramené à la température ordinaire, on y ajoute l'acide pinolique; après agitation, le tout devient homogène et l'on attend quatre ou cinq jours. A cette dilution, la solution se colore légèrement en rose.

Pour en extraire les produits de transformation on ajoute au mélange le double de son volume d'eau. Il s'en sépare un liquide huileux qu'on extrait à l'éther; cette huile est un mélange d'une lactone et d'acide non transformé. La solution éthérée est privée de son acide par agitation avec une solution de carbonate de potassium (5 g environ dans 50-60 g d'eau) qu'on emploie en trois fois. La solution éthérée est ensuite séchée sur du sulfate de sodium anhydre; après en avoir chassé l'éther, on distille le résidu dans le vide. La lactone passe avec une constance remarquable à point fixe; par exemple, à 132° sous 16 mm Hg, à 137° sous 19 mm Hg (et à 260° sous la pression ordinaire). De la solution carbonatée on récupère un acide à peine altéré.

Le rendement en lactone atteint 70-75 %. C'est un liquide incolore, très mobile, d'odeur spéciale, agréable : d_0^0 1,0345; d_0^{23} 1,0165; n_D^{23} 1,463. R. M.$_D$ à 23°, 45,5; calculé selon Eisenlohr, 45,63.

L'analyse (due à M. Léger) conduit à la formule $C_{10}H_{16}O_2$: calculé %, C, 71,4; H, 9,58; trouvé %, C, 71,19; 70,94; H, 9,83; 9,66. Cette composition suggère plusieurs possibilités. On pourrait supposer une lactone normale formée entre le CO_2H et le CH.OH de l'acide pinolique, ou bien une transformation préalable de cet acide en méthoéthylheptanololide (V) (comparable à celle de l'acide pinonique en méthoéthylheptanoneolide), suivie de déshydratation (VI). Une double liaison dans la lactone est fort improbable, puisque la réfraction moléculaire n'en indique pas et que le permanganate reste sans réagir pendant plusieurs heures.

$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH<$ [$C(CH_3)_2$—O—CO—CH_2, cycle]

(V) Méthoéthylheptanololide

$CH_3.CH:CH.CH_2.CH<$ [$C(CH_3)_2$—O—CO—CH_2, cycle]

(VI) Méthoéthylhepténolide

On a trouvé par la spectroscopie une bande d'absorption vers 1780 cm^{-1}, laquelle passe pour caractéristique de la fonction γ lactone. Mais, pour le

moment, il n'est pas possible d'attribuer une formule certaine à ce produit de transformation.

Le pouvoir rotatoire de la lactone sans solvant est de l'ordre de 35-39°, de même signe que l'acide de départ, lui-même opposé à celui de l'acide pinonique. La chromatographie en phase vapeur semble indiquer qu'elle contient deux produits, bien que distillant à point fixe.

Traité par la soude N (10 cm³) en présence d'un peu d'alcool absolu (1,6 g) pendant 5 h, 1,02 g de cette lactone donne une solution complète; le dosage (à la phtaléine) indique une consommation de 6,1 cm³ de NaOH.N, alors que le calcul indique 6,07. Si l'on acidifie la solution (au rouge Congo), elle ne donne pas l'hydroxy-acide pinolique attendu; il se forme une huile neutre qui n'est autre que la lactone qu'on récupère avec son pouvoir rotatoire initial, à fort peu de chose près. Ce qui revient à dire que la lactone n'est pas la lactone de l'acide pinolique générateur.

On peut isoler le sel de sodium issu de la saponification de la lactone; on évapore à sec, dissout dans l'alcool et évapore la solution dans le vide; le sel cristallise très lentement, bien blanc. Sa destruction sulfurique après dessiccation à 105° a fourni 34,3 % de sulfate de sodium, alors que le calcul pour $C_{10}H_{17}O_3Na$ exige 34,15.

D'autres salifications sont en cours d'examen de la part de Mme Harispe et de Mlle Méa.

Ce travail incomplet, certes, devra être continué en vue de la constitution de ladite lactone.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) F. Tiemann, *Ber. d. chem. Gesell.*, 33, 1900, p. 2661.

(2) M. Delépine et A. Horeau, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1301; 202, 1936, p. 995; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 4, 1937, p. 31.

(3) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, 1936, p. 1359; *Comptes rendus Congrès des Sociétés savantes*, Paris, 1927, p. 12.

(4) Le Van Thoï, *Ann. Chim.*, 12e série, 10, 1955, p. 76.

(5) A. Kergomard, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1161.

(6) R. Trave, *Gazzetta chim. ital.*, 85, 1955, p. 908.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'extension de la synthèse totale dans le groupe des nor-testostérones.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Gérard Nominé, Robert Bucourt, André Pierdet** et **Jean Tessier**.

La synthèse totale de divers stéroïdes récemment établie (1) autorise une extension vers des homologues alcoylés sur le noyau A ou vers des isomères de la série naturelle. A titre d'exemple, on décrit la préparation de la 2α-méthyl 19-nor-testostérone et de la 19-nor 9β,10α-testostérone.

Dans une première Note présentée en 1960 (1), nous avons montré comment on pouvait accéder à un terme représentatif du groupe des nor-stéroïdes, la 19-nor-testostérone, par une synthèse totale et stéréo-spécifique utilisant à son origine la cétone éthylénique (I), sous forme optiquement active. Puis, nous avons déduit (2), (3) de ce cheminement un accès original à l'hormone féminine naturelle, l'estradiol, exempte de tout diastéréoisomère artificiel.

La méthode de synthèse totale que nous avons ainsi fait connaître se prête à d'intéressantes extensions. En dehors de l'accès à la série du 13-propylgonane, que nous signalons par ailleurs (4), elle ouvre notamment la voie à des homologues alcoylés sur le noyau A, ou encore à des isomères de la série naturelle.

a) R = ...CH3

b) R = —CH3

a. L'obtention des produits alcoylés est surtout illustrée, dans nos nouvelles expériences, par la préparation de la 2α-méthyl 19-nor-testostérone. Celle-ci s'effectue selon le schéma déjà utilisé lors de notre synthèse primitive (1), en remplaçant le 1.3-dichloro 2-butène par le 1.3-dichloro 2-méthyl 2-butène (IV) et en mettant à profit la réactivité de l'ène-amine (III) du dérivé tricyclique optiquement actif (II). La chlorocétone obtenue (V) fournit alors par hydrolyse la dione éthylénique cherchée (VI).

La dione saturée (VII) qui en dérive par hydrogénation catalytique en milieu alcalin est cyclisée en milieu acide. Elle fournit ainsi, comme prévu par nos résultats antérieurs, le dérivé benzoylé en 17 de la 2α-méthyl 19-nor-testostérone (VIII), F 185°,5, $[\alpha]_D + 126°$ ($c = 0,5$ %, chloroforme). Ce produit est identique à celui que nous avons obtenu par réduction selon Birch-Wilds de l'éther du 2-méthylestradiol [5], puis benzoylation [6].

Nous avons observé, d'autre part, que la cyclisation alcaline de la dione éthylénique (VI) engendre deux substances qui correspondent aux épimères 2α et 2β de la 2-méthylestradiénolone : (IX *a*), F 156°,5, $[\alpha]_D - 189°$ ($c = 0,6$ %, méthanol), et (IX *b*), F 140°, $[\alpha]_D + 12°$ ($c = 0,3$ %, méthanol).

L'obtention de ces deux épimères n'est pas surprenante si on la rapproche des difficultés que nous avons rencontrées [3] lors de l'aromatisation d'une structure cétodiénique homologue par simple énolisation. Ces observations traduisent, l'une comme l'autre, l'absence d'énolisation, dans les conditions utilisées, du carbonyle 3 vers le carbone 2.

b. L'accès à une série isomère est représenté par la synthèse de la 19-nor 9β, 10 α-testostérone.

Au cours de nos recherches sur la 19-nor-testostérone de synthèse, nous avions observé sur l'intermédiaire éthylénique (X) que le cours stéréochimique de l'hydrogénation était affecté par le pH. L'hydrogénation catalytique en milieu alcalin fournissait ainsi, avec un haut rendement, la structure 9α-H (XI).

En procédant à une hydrogénation en milieu acide, il se forme une quantité importante de la substance 9β-H (XII). La séparation des deux isomères est rendue aisée par la curieuse facilité de l'isomère 9β-H à se cycliser en dérivé dihydropyranique (XIII *a*, R = Bz), tandis que l'isomère 9α-H reste intact. Nous pensons que cette cyclisation traduit la direction de l'énolisation du carbonyle en 5 vers le carbone 10 dans la structure (XII) où les cycles B-C sont cis. On peut supposer que l'énolisation de ce même carbonyle intéresse le carbone 6 dans la structure (XI) où les cycles B-C sont trans.

L'ouverture du cycle pyranique (XIII) conduit à la dione (XIV) dont la configuration 9 β-H a été établie par les mesures de dichroïsme circulaire décrites dans une publication séparée [7].

Cette obtention nouvelle du dérivé pyranique (XIII *a*) ouvre l'accès aux stéroïdes de la série 19-nor 9β,10α-H. Après saponification de l'ester benzoïque, l'alcool en 17 (XIII *b*) traité par l'acide chlorhydrique en dioxane conduit en effet à la 19-*nor* 9β,10α-*testostérone* (XV), F 223°, $[\alpha]_D$ — 86° (c = 1 %, éthanol), dont la configuration 10α-H a été déterminée par l'étude du spectre de diffraction des rayons X [8].

Enfin, le blocage des fonctions carbonylées de l'isomère (XIV) sous la forme du dérivé pyranique (XIII *a*) est propice à l'obtention de dérivés fonctionnels du carbonyle 17. C'est ainsi qu'après oxydation de l'alcool (XIII *b*) (R = H) en cétone (XVI), on peut éthynyler commodément en 17. Le traitement en acide acétique-chlorhydrique fournit par le même processus de clivage et de recyclisation la 17-éthynyl 19-nor 9β, 10α-testostérone (XVII), F 192°,5, $[\alpha]_D$ — 152° (c = 0,5 %, méthanol).

Les résultats apportés dans la présente Note mettent l'accent sur la sécurité stéréochimique qu'apporte le travail de synthèse, avec l'appui constant des mesures physiques, lorsqu'il est entrepris d'emblée, ainsi que nous le pratiquons, sur des matières optiquement actives.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, J. Tessier et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084.

(2) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, M. Vignau et J. Tessier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1510.

(3) L. Velluz, G. Nominé et J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.

(4) L. Velluz, G. Nominé, R. Bucourt, A. Pierdet et Ph. Dufay, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 127.

(5) J. Iriarte et H. J. Ringold, *Tetrahedron*, 3, 1958, p. 28.

(6) La 2α-méthyl 19-nor-testostérone intermédiaire [F 173°, $[\alpha]_D$ + 90° (c = 0,6 %, méthanol)] présente des constantes en bon accord avec celles du produit de méthylation de la 19-nor-testostérone récemment décrit par C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5698.

(7) L. Velluz et M. Legrand, *Angew. Chem.*, 73, 1961 (sous presse).

(8) *Cf.* M. Legrand et J. Mathieu, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie et Classification. Notions préliminaires fondamentales. Concepts nouveaux apportés par l'embryogénie.* Note (*) de M. **René Souèges.**

L'Embryogénie est une science du développement qui prend une place primordiale dans l'histoire des êtres vivants; elle est en mesure de fournir des données fondamentales par l'établissement d'une classification phylogénétique. Écartant certaines notions morphologiques, elle en propose d'autres dont la définition repose sur les différenciations que comporte la construction de l'embryon.

A. Définitions. Rapports de l'embryogénie avec les sciences voisines. — Il n'est pas possible de donner une idée exacte du rôle que peut jouer l'embryogénie dans une classification sans rappeler, très succinctement, la place qu'elle occupe parmi les diverses disciplines qui embrassent nos connaissances sur le développement de l'embryon. On ne peut se dispenser d'apporter, en même temps, toutes précisions nécessaires sur la glossologie qui s'applique à un tel sujet.

L'embryogénie fait partie intégrante de la *Biologie*, qui se définit simplement la « science des êtres vivants » et dont le terme a été pour la première fois employé, vers 1801, en France, par Lamark et, presque en même temps, en Allemagne, par Treviranus. Plus tard, avec Huxley, Delage, Le Dantec, la Biologie, envisageant beaucoup plus l'histoire de l'espèce que celle de l'individu et ouvrant plus grande la porte aux spéculations, a, sous le nom de *Biologie générale*, recherché ce qu'il y a de commun à tous les êtres vivants, et traité de ces vastes sujets que sont la physiologie générale, la fécondation, la génétique, l'hybridation, l'hérédité, les problèmes de race, etc.

La Biologie, *primo sensu*, se présente sous deux aspects : 1° celui d'une science du développement, d'un mouvement, d'une cinématique de la vie, qui, appliquée à l'individu, prend le nom d'*ontogénie* et fait surtout appel aux homologies; 2° celui d'une science de la forme telle qu'elle est atteinte au terme du développement selon le modèle du moule spécifique, science purement statique qui s'appuie surtout sur les analogies et qui constitue la *morphologie*.

D'autre part, on distingue des classifications artificielles, appelées aussi *systèmes*, qui recherchent les déterminations rapides en se basant sur des caractères superficiels arbitrairement choisis, et des classifications naturelles, dites encore *méthodes*, qui se sont manifestées de deux manières : d'abord, elles se sont efforcées de reproduire l'image de la nature en faisant appel à des caractères empruntés à l'ensemble de l'organisation et en invoquant surtout des rapports de coordination et de subordination; puis, dans une deuxième manière, considérant non pas l'individu, mais l'espèce, elles s'appliquent aujourd'hui à découvrir l'ordre qui a présidé à

l'enchaînement des groupes dans le temps, à déterminer les affinités véritables d'après la descendance, c'est-à-dire d'après la phylogénie [1].

Or, les clés de la phylogénie, d'après la loi du parallélisme, nous sont livrées par l'ontogénie. Celle-ci, dans le domaine des Plantes supérieures, comprend trois étapes : *a.* une *Embryogénie*, allant de l'œuf à l'embryon; *b.* une *Blastogénie*, allant de l'embryon à la plantule, dite blastophyte; *c.* une *Téléogénie* conduisant du blastophyte à la plante adulte. On reconnaîtra aisément que c'est à l'embryogénie que la phylogénie doit primordialement avoir recours.

L'embryogénie à son tour, ou cinématique de l'embryon, comprend les divisions suivantes : *a.* une *Embryogenèse* (cherchant à déterminer l'origine des blastomères les uns aux dépens des autres); *b.* une *Embryotectonique* (envisageant la construction du corps, nombre et disposition des blastomères constitutifs); *c.* une *Embryogénergie* (fixant les destinées ou fonctions histogéniques des blastomères); *d.* une *Embryonomie* (établissant les formules des lois embryogéniques) [2]. Ces lois se dégagent des observations relatives aux trois premières de ces divisions; ce sont la loi des origines, celle des nombres et dispositions, et celle des destinées.

L'Embryologie en général embrasse toutes nos connaissances relatives à l'embryon et comprend, en outre de l'embryogénie, une *Morphologie* embryonnaire, externe (Embryographie) et interne une *Physiologie* embryonnaire, une *Embryologie spéciale* et *comparée*. Certains auteurs font entrer dans les cadres de l'embryologie générale, l'histoire des organes de la reproduction. Les zoologistes, de leur côté, font embryologie synonyme d'ontogénie.

B. Théories et Concepts nouveaux qu'apporte l'Embryogénie. — L'Embryogénie intervient dans les classifications phylogénétiques en écartant certaines notions générales et en en proposant de nouvelles; elle intervient surtout en faisant œuvre de synthèse, c'est-à-dire en faisant apparaître des liens de parenté entre des groupes ou espèces considérés comme plus ou moins éloignés les uns des autres; elle procède également à une très importante œuvre d'analyse en dissociant certaines grandes familles apparemment très homogènes.

1° Elle rejette les « Indicateurs morphologiques de la phylogénie » qui ont été à différentes reprises formulés depuis le début de ce siècle et dont la plupart ont été résumés par Swingle en 1934 [3]. Certains traduisent des vérités évidentes, mais s'appuient uniquement sur des caractères de la plante adulte n'offrant aucun rapport avec les processus embryogéniques.

2° Elle rejette également l'unité systématique de l' « Espèce morphologique », dont la définition très discutée repose sur le double critère de la ressemblance et de l'interfécondité, pour lui substituer l'« Espèce embryogénétique » fondée sur l'identité des lois embryogéniques à toutes les étapes du développement. Pratiquement, comme il est difficile aujourd'hui de dépasser la quatrième étape, on s'arrête au « Type embryonomique » défini

par les quatre grandes lois embryogéniques aux quatre premières générations cellulaires. Ce type devient ainsi le taxum de la classification phylogénétique véritable.

3° Elle propose un « *Système embryogénique* » avec périodes successives dans lesquelles sont délimités des cadres réservés à des familles de types embryonomiques étroitement apparentés à un même archétype. Ce système fait état de la concentration plus ou moins accentuée des potentialités constructives dans la région du pôle germinatif. Les périodes s'enchaînent et leur nombre est *largement ouvert sur l'infini*, de sorte que le système ne représente pas seulement ce qui s'est produit dans le passé mais prédétermine également ce qui pourra se passer ultérieurement.

4° Elle a découvert et énoncé le « *Principe de la correspondance des formes* », d'après lequel les formes embryonnaires d'une période reproduisent, avec leurs lois, celles de la période précédente; ce qui démontre que ce qu'on appelle l'évolution aurait procédé par bonds successifs, ne faisant que se répéter, à chaque bond, dans toutes ses principales manifestations.

5° Elle recommande une « *Analyse embryogénétique* », dans le cas de types mélangés comportant des formes variables qu'on ne peut définir par des lois, ni placer dans l'un des cadres de la classification, par exemple dans le cas de types irréguliers selon la première manière. L'analyse consistera, après avoir effectué un assez *grand nombre* d'observations, à comparer tous les individus composés du *même nombre* de blastomères et à les séparer d'abord d'après la *disposition* et finalement d'après les *origines* de ces blastomères. Quand les irrégularités dérivent de deux ou trois sortes de tétrades, il sera toujours aisé d'expliquer la construction des formes en partant de l'une ou l'autre de ces tétrades et de trouver, dans la classification, la place à laquelle celles-ci conduiront.

6° Elle confirme la *Thèse de Ph. Van Tieghem*, relative à la construction des Plantes vasculaires, selon laquelle ces plantes représentent une *formation axiale* comportant trois membres primaires, racine, tige et feuille (celle-ci différant des deux autres par sa symétrie bilatérale), et, du point de vue structural, trois régions internes fondamentales, épiderme, écorce et stèle, avec leurs propres initiales.

7° Elle met en lumière, en rendant caduques et vaines toutes les interminables discussions qui ont agité le sujet, cette différence fondamentale entre Monocotylédones et Dicotylédones, consistant dans l'origine du cotylédon, chez les premières, aux dépens de la partie terminale de l'axe proembryonnaire, des deux cotylédons, chez les deuxièmes, aux dépens de deux appendices latéraux de ce même axe (¹). Cette différence est conforme aux données de la paléontologie, d'après lesquelles les deux sous-classes, avec leurs formes proembryonnaires à symétrie axiale, se rattacheraient à une souche commune, celle des « formes transitionnelles des *Proangiospermes* ». Ce groupe encore entièrement hypothétique offrirait,

selon Léon Moret (5), la filiation suivante à partir des « Bennettitales, celles-ci (ou Hémiangiospermes) donnant au début du Secondaire, les Proangiospermes (formes transitionnelles réduites n'ayant pas, à cause de cela, laissé de vestiges possibles) desquelles serait sorti, au Crétacé inférieur, le groupe des Angiospermes ».

8° Elle a fait connaître la notion d'« *Epiphyse* », cellule ou tissu épiphysaire tout à fait comparables, au sommet du proembryon, à l'hypophyse qui se différencie à la base. Elle donne naissance aux initiales de l'écorce et à celles de l'épiderme ou point végétatif de la tige, à l'épicotyle et finalement à la tige épicotylée. Ce groupe épiphysaire tire origine soit d'une seule cellule épiphysaire privilégiée qui se différencie nettement au sommet du proembryon, soit de quatre cellules circumaxiales, homodynames, qui, par des processus de division semblables, prennent une part égale à la construction de l'épicotyle. Dans le premier cas, la cellule épiphysaire n'est autre que la cellule supérieure d'une tétrade en (C_2) *Papaver Rhœas* L. ou bien l'homologue d'un quadrant (*Geum urbanum* L.) ou encore homologue d'un octant supérieur (*Myosotis hispida* Schlecht.). Dans le deuxième cas, les quatre cellules sont des quadrants (*Senecio vulgaris* L.) ou bien des octants supérieurs (*Myosurus minimus* L.) Dans tous les cas, la séparation des initiales procède par des segmentations à directions variables, plus ou moins rapides, offrant ainsi des caractères différentiels dont l'embryogénie et la phylogénie tirent de grands profits (6). Dans le travail déjà ancien de H. Douliot (7) on peut voir comment l'organisation cellulaire au moment de la croissance terminale de la tige, continue celle de l'épicotyle embryonnaire.

9° Elle a attiré l'attention sur la notion de « *Tétrade* » proembryonnaire. Déjà, en 1919 (8) j'écrivais : « Il devient de plus en plus manifeste que le mode de formation et les destinées des quatre premières cellules du proembryon présentent, du point de vue de l'embryogénie des plantes supérieures, une importance considérable. Ces quatre cellules donnent naissance à des parties du corps en général bien délimitées, variables avec les groupes et, par conséquent, capables de fournir les indications les plus utiles à la détermination des affinités ». Et, dans ce même travail, relatif au *Capsella* je faisais remarquer que les premiers observateurs n'avaient pu, au sujet de cette plante, arriver à des résultats satisfaisants, n'ayant pas considéré au départ la formation du proembryon quadricellulaire. Il faut noter, d'autre part, que la définition de la vraie tétrade repose sur la loi des origines, ses quatre éléments résultant de la division des deux constituants du proembryon bicellulaire et qu'il peut se présenter de fausses tétrades, l'un de ces deux constituants restant indivis, tandis que l'autre produit, en deux temps, trois cellules disposées en ⊥ (soit T renversé) ou superposées.

On est arrivé à distinguer dans les vraies tétrades six catégories, A_1 et A_2, B_1 et B_2, C_1 et C_2; la paroi de segmentation dans la cellule apicale étant verticale en A, oblique en B, transversale en C et, en outre, dans

la cellule basale, la cloison pouvant être, soit plus ou moins voisine de la verticale dans les tétrades dites globuleuses en A_1, B_1 et C_1, soit nettement transversale dans les tétrades dites filamenteuses, en A_2 B_2 et C_2. Les tétrades produites directement par l'œuf seront dites *premières*; on appellera tétrades *secondes*, celles qu'engendre la cellule apicale, fille de l'œuf, *troisièmes* celles qui dérivent de la petite-fille, etc.

Sous ces différentes formes la tétrade joue un rôle fondamental dans la classification périodique; elle commande à la séparation des séries, des sous-séries et groupes embryogéniques; sous la forme en C, avec deux cellules supérieures superposées, elle préside à l'enchaînement des périodes successives.

10° L'Embryogénie encore a apporté toutes précisions sur les notions de « *quadrants* » et d'« *octants* ». Les quadrants résultent de la division en deux périodes de la cellule apicale du proembryon bicellulaire. Ils affectent quatre dispositions : ils peuvent être régulièrement rangés dans un plan horizontal autour de l'axe; ils peuvent se grouper en tétraèdre; constituer deux dyades placées l'une au-dessus de l'autre ou enfin offrir quatre éléments superposés, en file linéaire. Les octants sont engendrés par division des quadrants : ils présentent deux dispositions, l'une en deux étages de quatre éléments, l'autre en quatre étages de dyades. Quadrants et octants sont des blastomères primordiaux, qui, à la troisième et quatrième générations, fournissent les indications les plus précises sur l'origine des parties constitutives de l'embryon et de la plante. On doit leur reconnaître trois caractères essentiels : 1° Ils sont nettement *individualisés*, conservant jusqu'aux stades les plus avancés toujours les mêmes rapports et des limites assez bien marquées; 2° ils sont *homodynames* en ce sens que, aux étapes proembryonnaires, tous les blastomères homologues ou symétriquement placés par rapport à l'axe prennent une part égale à la construction des tissus; 3° ils sont *indépendants*, la division qui se produit dans l'un ne commandant pas nécessairement une division semblable dans le voisin; à cet égard, certains pouvant parfois présenter un très grand retard par rapport aux autres.

On sait que J. Hanstein, dans son célèbre Mémoire sur le développement de l'embryon chez les Monocotylédones et les Dicotylédones, n'a pas vu des quadrants véritables et a donné ce nom aux quatre octants antérieurs ou postérieurs répartis dans les deux hémisphères du corps embryonnaire proprement dit.

En application du « Principe de la correspondance des formes » on ne peut pas homologuer les quadrants et octants qu'on distingue chez les Ptéridophytes (chez le *Gymnogramme sulphurea* Desv. particulièrement que l'on peut prendre comme exemple à la suite de A. Vladesco), (8) aux quadrants et octants des Angiospermes.

A la deuxième génération, les quadrants, dans le cas des Ptéridophytes, dérivent de l'œuf et sont ainsi homologues des quatre éléments de la

tétrade globuleuse des Angiospermes, chez lesquelles les quadrants sont produits par la cellule apicale, fille de l'œuf. A la troisième génération, l'œuf sphérique des Ptéridophytes donne huit octants, en morula, constituant deux étages ou deux hémisphères séparés par la première paroi dite basale; les quatre octants supérieurs sont les homologues des quadrants des Angiospermes. A la quatrième génération, chez les Ptéridophytes, seize cellules ont été engendrées à partir de l'œuf, par cloisonnements orientés, soit parallèlement (ce qui apparaît le plus fréquent dans la partie épibasale), soit perpendiculairement à la paroi basale; les huit octants de l'hémisphère épibasal sont homologues des octants des Angiospermes et offrent une disposition comparable.

D'autres différences sont à signaler entre blastomères des deux classes de Plantes vasculaires : chez les Ptéridophytes, ils ne sont plus rigoureusement homodynames après la quatrième génération et leur divergence d'activité s'accroît avec la séparation des parties constitutives de la plantule (racine, pied, feuille, point végétatif de la tige). Leur *rôle*, à ce dernier point de vue, rappelle celui des blastomères des Angiospermes dont les destinées consistent parallèlement dans l'édification des parties (primordium de la coiffe, rudiments de la racine, de la tige hycotylée, de l'épicotyle et des cotylédons) de l'embryon proprement dit.

11° Les recherches embryogéniques, enfin, ont permis de conférer au terme de *Proembryon* une signification et une définition particulièrement exactes et précises, de portée générale, en appliquant ce terme aux jeunes formes embryonnaires conservant la symétrie axiale du zygote.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) Pour plus de détails, *voir* R. Souèges, *Embryogénie* et *Classification*, 9, 1938, Hermann, Paris.

(2) R. Souèges, *Bull. Soc. franç. Microscopie*, 2, 1933, p. 11.

(3) D. B. Swingle, *A text Book of Syst. Bot.*, 1934, Hill C°, New York.

(4) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 13, 1931, p. 353-402; 11e série, 15, 1954, p. 1-20.

(5) L. Moret, *Manuel de Paléontologie végétale*, 1943, p. 150. Masson, Paris.

(6) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 81, 1934, p. 749.

(7) H. Douliot, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 7e série, 11, 1890, p. 283-350.

(8) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 1, 1919, p. 2.

(9) A. Vladesco, *Recherches sur l'embryon et Organog.* des *Fougères Leptosporangiées*, 1934, Paris.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PROTOZOOLOGIE. — *Les Ciliés* Cyrtophorina *et leur diversification morphologique.* Note (*) de M. **Emmanuel Fauré-Fremiet.**

La diversification morphologique des Ciliés *Cyrtophorina* s'est orientée suivant deux directions différentes : les *Nassulidæ* conduisant aux *Hymenostomatida* riches de possibilités évolutives; les *Chlamydodontidæ* conduisant à un ensemble limité de formes hautement différenciées : *Dysteriidæ* et *Chonotrichida*.

Rhabdophorina *et* Cyrtophorina. — L'ordre des *Gymnostomatida* (*Gymnostomata* de Bütschli) groupe un grand nombre de formes dont le classement doit être fondé non seulement sur des caractères morphologiques, mais encore — et surtout peut-être — sur des caractères cytologiques. C'est en considérant la structure puis l'ultrastructure de l'appareil buccal que Fauré-Fremiet ([12]) et Corliss ([3]), ([4]), ([5]), ([8]), ([9]) ont été conduits à distinguer deux sous-ordres, respectivement nommés *Cyrtophorina* et *Rhabdophorina*.

Les *Cyrtophorina* sont caractérisés par une armature pharyngienne en forme de nasse (Reuse, pharyngeal baskett) plongeant dans le cytoplasme au-dessous de l'aire buccale; cet organite tubulaire est constitué par un ensemble régulièrement ordonné de baguettes protéiques, souvent dénommées trichites, et mieux définies par le terme némadesmes qui se réfère à leur ultrastructure (Fauré-Fremiet).

Les *Rhabdophorina* se caractérisent par la présence, au-dessous de la zone buccale, de trichocystes toxiques disposés en faisceaux irréguliers qui marquent le lieu d'ingestion sans constituer un organe défini.

Delage et Hérouard ([10]) ont opposé voici longtemps ces deux types de structure en écrivant (p. 434, note infrapaginale) : « Il ne faut pas confondre avec l'armature pharyngienne vraie, ou nasse, l'appareil de bâtonnets qu'on observe chez les genres *Enchelyodon*, *Pseudoprorodon*, *Spathidium*, *Trachelophyllum*, *Lacrymaria* et autres. Ces bâtonnets, malgré leur disposition assez régulière autour du pharynx, ne lui sont pas liés à titre d'appareil squelettique... et ne sont que des trichocystes d'attaque. Blochmann les désigne quelquefois sous le nom de trichites ».

Considérant l'ingénieuse classification de Schewiakoff ([22]) qui s'appuie sur la position de la bouche, on remarquera que les formes prostomiennes, à bouche apicale, probablement primitives, se retrouvent à l'origine de l'un et de l'autre des deux groupes : c'est ainsi que le genre *Pseudoprorodon* Blochmann tient chez les *Rhabdophorina* la même place que les genres *Prorodon* Ehrb. ou *Urotricha* Clap. et L., chez les *Cyrtophorina*. Il est probable que les deux sous-ordres ont évolué parallèlement et indépendamment, les *Rhabdophorina* comprenant surtout les formes pleurostomiennes de Schewiakoff, tandis que les *Cyrtophorina* réunissent toutes les formes hypostomiennes.

Certains Ciliés Gymnostomes paraissent cependant échapper à cette classification, en première approximation tout au moins. Un premier cas est celui d'espèces appartenant aux genres *Holophrya* Ehrb., *Bursellopsis* Corliss (pour *Bursella* Schmidt), *Cyclotrichium* Meunier et quelques autres voisins, lesquelles ne semblent posséder aucune sorte d'armature pharyngienne; un second cas est celui des genres *Trachelius* Schrank et *Dileptus* Dujardin, dont les armatures pharyngiennes sont des sortes de nasses de structure assez différente de celle des *Cyrtophorina* typiques. De nouvelles observations permettront sans doute de mieux définir la situation de ces Ciliés.

La famille des Prorodontidæ *n. nom.* — Cette famille nouvelle groupe les Gymnostomes prostomiens possédant une nasse typique, tels que *Prorodon* Ehrb., *Urotricha* Clap. et L.; et quelques autres formes dont la structure pharyngienne reste à définir et qui sont toutes ordinairement classées dans la famille des *Holophryidæ* Perty. Ciliés de forme ovoïde plus ou moins allongée, à symétrie approximativement axiale; l'aire buccale est une zone ectoplasmique glabre, circulaire ou ellipsoïde, finement plissée radiairement, occupant le pôle antérieur. Les cinéties méridiennes régulièrement espacées s'arrêtent antérieurement au bord de l'aire buccale, et portent souvent en ce point des cils plus longs et plus forts.

Les cinéties ne sont pas toutes bipolaires, quelques-unes d'entre elles se terminant sur une zone sécante. La cinétie marginale de la zone sécante antérieure est souvent doublée ou triplée et porte à ce niveau des soies de type supposé sensoriel. Le faisceau tubulaire des némadesmes constituant la nasse est situé immédiatement au-dessous de l'aire buccale et plonge dans la profondeur du corps en délimitant un canal pharyngien ordinairement rempli par un cytoplasme alvéolaire particulier.

L'appareil nucléaire comporte un macronucleus simple ou fragmenté de structure ordinaire [ou homéomère, Fauré-Fremiet ([17])] accompagné par un ou plusieurs micronuclei.

La famille des *Colepidæ* Ehrb. ne se distingue de la précédente que par la cuirasse calcifiée des *Coleps* Nitzsch et des *Tiarina* Bergh.

Diversification du type Cyrtophorina. — Les formes prostomiennes telles que les *Prorodon* étant considérées comme primitives, la première modification importante du type *Cyrtophorina* est le déplacement de la bouche qui, de polaire, devient latérale, sa présence définissant alors la face ventrale de l'individu; la structure hypostomienne est ainsi réalisée et le pôle apical primitif est indiqué par une suture préorale ou frontale, de part et d'autre de laquelle se terminent les cinéties méridiennes qui contournent l'aire buccale.

La translocation hypostomienne est un fait d'évolution qui ne se reproduit pas au cours de la morphogenèse de bipartition, contrairement à ce qu'on observe chez les Ciliés *Trichostomatida* au cours de la bipartition des *Plagiopyla*, des *Sonderia* et des *Colpodidæ*, dont la bouche reste polaire

malgré sa position apparemment latérale [Fauré-Fremiet (12), (13), (14), (17)], Tuffrau (27)]. En fait, l'aire buccale réellement déplacée devient en quelque sorte un organite autonome, qui n'est plus directement lié à la ciliature somatique; sa reconstitution en cours de bipartition sur le territoire de l'opisthe exige dès lors l'intervention d'un processus néoformateur [**Fauré-Fremiet** (12), (13), (14)].

La translocation ventrale et l'autonomisation de l'appareil buccal étant réalisée, la diversification des *Cyrtophorina* a suivi deux voies différentes, qui ont peut-être été inaugurées indépendamment, à partir de formes prostomiennes différentes. Chez les *Nassulidæ* la ciliature reste régulièrement généralisée et le macronucleus est du type courant (homéomère); chez les *Chlamydodontidæ* la ciliature somatique se réduit à la face ventrale, tandis que le macronucleus acquiert le type hétéromère [Fauré-Fremiet (17)].

La famille des Nassulidæ *Bütschli.* — L'appareil buccal, exactement décrit par Bütschli (1) et par Wetzel (29) chez le genre *Nassula*, comporte une ouverture orale donnant accès à une cavité surbaissée, l'atrium buccal [Corliss (5)] dont le plancher correspond à l'aire buccale des formes prostomiennes. La nasse prend naissance au-dessous de son bord périphérique.

Quelques cinéties ventrales s'arrêtent au-dessous de l'ouverture orale, tandis que les cinéties voisines contournent cette ouverture avant de se terminer de part et d'autre de la suture préorale. Il n'y a généralement pas de différenciation ciliaire proprement buccale, mais une frange sub-orale transversale [*adoralen Wimperstreifen* de Stein (28), p. 112]; celle-ci est constituée par une série de pinceaux ciliaires développés sur chacune des cinéties méridiennes ventro-latérales gauches chez *Nassula* et *Cyclogramma* Perty, droites et gauches chez *Nassulopsis* [Fauré-Fremiet (12), (15)].

La famille des *Nassulidæ* qui comprend encore les genres *Orthodon* Gruber et *Eucamptocerca* Da Cunha, compte de nombreuses espèces; l'ensemble reste très homogène et il ne semble pas que le type morphologique caractérisé par la frange ciliaire sub-orale se soit prêté à de nouvelles adaptations. Par contre, on voit apparaître chez des formes si proches des *Nassula* qu'on a pu les confondre, des ciliatures proprement buccales apportant des termes de passage vers les Ciliés *Hymenostomatida*.

La famille des Paranassulidæ *n. nom.* — Le genre *Paranassula* Kahl (20) se caractérise par la présence d'un atrium cilié précédant la nasse pharyngienne. Il existe au moins deux espèces (Fauré-Fremiet, en préparation) différant par l'organisation de leur ciliature buccale, laquelle se rattache, dans l'un et l'autre cas, au type Hyménostome. Le genre *Pseudomicrothorax*, autre forme intermédiaire entre les Gymnostomes cyrtophores et les Hyménostomes [Corliss (6), (7)] pourrait rejoindre cette famille, qui correspondrait partiellement à celle des *Clathrostomatidæ* Kahl, [*voir* Corliss (9)] et attesterait l'importance phylogénétique des *Nassulidæ*.

La famille des Chlamydodontidæ *Claus.* — La ciliature somatique se réduit et se localise presque totalement sur la face ventrale chez les diffé-

rentes formes constituant cette famille. Le macronucleus est toujours hétéromère [Fauré-Fremiet ([17])] et généralement du type concentrique. La face ventrale du corps est ordinairement aplatie; les cinéties somatiques qui longent l'aire buccale du côté droit la débordent et la contournent antérieurement, puis leurs extrémités antérieures rejoignent celles des cinéties gauches, plus courtes, de part et d'autre d'une suture prébuccale ou frontale inclinée sur la gauche. Il existe une ciliature proprement buccale, reconstituée à chaque bipartition (au moins chez l'opisthe) à partir de cinéties somatiques; elle comporte deux courtes cinéties circumorales et une préorale, oblique, insinuée dans la suture frontale [Chatton, Lwoff et Monod ([2]), *voir* Fauré-Fremiet ([12])]. La structure de la nasse est compliquée par la présence, immédiatement au-dessous de l'aire buccale, d'un cercle de dents articulées sur les némadesmes. De plus, les plissements ectoplasmiques buccaux s'invaginent à l'intérieur de la nasse en un tube ou canal pharyngien portant de larges et nombreux feuillets longitudinaux.

Chez les espèces du genre *Chilodonella* Strand la ciliature ventrale peut se réduire à deux champs latéraux étroits; une gouttière marginale semi-rigide arme la périphérie des *Chlamydodon* Ehrb.; la face ventrale se creuse en gouttière tandis que la surface frontale se reverse au dehors chez les planktoniques *Phascolodon* Stein.

La famille des Dysteriidæ *Clap et Lach.* — Étroitement liés aux formes précédentes, les Ciliés de cette famille montrent une différenciation beaucoup plus accentuée. Leur ciliature est fortement réduite sur une face ventrale plus ou moins étroitement resserrée entre les deux bords des côtés droit et gauche, largement développés, souvent aplatis et maintenus rigides par une cuticule polysaccharidique partagée en deux hémisomes. Le macronucleus est hétéromère, du type juxtaposé.

L'appareil bucco-pharyngien est souvent comparable à celui des *Chlamydodon;* cependant chez les espèces du genre *Dysteria* Huxley les dents coronales font place à deux puissantes maxilles articulées sur deux larges stylets rigides représentant la nasse, et entre lesquels s'insinue le canal pharyngien à paroi feuilletée. Mais ce groupe est surtout caractérisé par un nouvel organite ventro-postérieur, le stylet ou mieux *podite* [Fauré-Fremiet, Rouiller et Gauchery ([16])], lieu d'une sécrétion adhésive. Chez les espèces des genres *Hartmannula* Poche et *Trochilioides* Kahl cette sécrétion se solidifie en un filament élastique.

La complexité structurale des *Dysteriidæ* se prête à la réalisation de formes génériques et spécifiques très variées. Elle conduit à l'organisation si curieusement différenciée des Ciliés *Chonotrichida* dont le péristome est une face ventrale de *Chlamydodontidæ*, tandis que le pédoncule fixateur est directement comparable au filament sécrété par le podite des *Dysteriidæ* [Fauré-Fremiet et Guilcher ([11]), Fauré-Fremiet ([12]), Fauré-Fremiet, Rouiller et Gauchery ([16]), Guilcher ([19])].

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) O. Bütschli, *Protozoa*, in *Bronn's Klassen u. Ordnungen des Thier Reichs*, 1887-1889.
(2) E. Chatton, A. et M. Lwoff et J. Monod, *Bull. Soc. Zool.*, 56, 1931, p. 367-374.
(3) J. O. Corliss, *Systematic Zool.*, 5, p. 69-91 et 121-140.
(4) J. O. Corliss, *Archiv Protistenk.*, 102, 1957, p. 113-146.
(5) J. O. Corliss, *Bull. Zool. Nomencl.*, 15, 1958, p. 520-522.
(6) J. O. Corliss, *Acta Biol. Acad. Sc. Hung.*, 8, 1958, p. 367-388.
(7) J. O. Corliss, *J. Protozool.*, 5, 1958, p. 184-193.
(8) J. O. Corliss, *J. Protozool.*, 6, 1959, p. 265-284.
(9) J. O. Corliss, *The Ciliated Protozoa, characterization, classification and guide to the literature*, 1961, 310 pages. Pergamon Press.
(10) Y. Delage et Ed. Hérouard, *La cellule et les Protozoaires. Traité de Zoologie concrète*, 1, 1896, 584 pages, Paris.
(11) E. Fauré-Fremiet et Y. Guilcher, *Bull. Soc. Zool.*, 72, 1947, p. 107-112.
(12) E. Fauré-Fremiet, *Bull. Soc. Zool.*, 75, 1950, p. 109-122.
(13) E. Fauré-Fremiet, *Arch. d'Anat. microsc.*, 39, 1950, p. 1-14.
(14) E. Fauré-Fremiet, *Anais Acad. Brasileira de Sciencias*, 22, 1950, p. 257-261.
(15) E. Fauré-Fremiet et M. Tuffrau, *Hydrobiologia*, 7, 1955, p. 210-218.
(16) E. Fauré-Fremiet, C. Rouiller et M. Gauchery, *J. Protozool.*, 3, 1956, p. 188-193.
(17) E. Fauré-Fremiet, *J. Protozool.*, 4, 1957, p. 7-17.
(18) E. Fauré-Fremiet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1429.
(19) Y. Guilcher, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 11e série, 10, 1951, p. 33-142.
(20) A. Kahl, *Wimpertiere oder Ciliata (Infusoria). Dahl*, Tierwelt Deutschlands, 1935, 886 pages.
(21) C. Rouiller, E. Fauré-Fremiet et M. Gauchery, *Proc. Stockholm Conf. Electron Microscopy*, 1956, p. 216-218.
(22) W. Schewiakoff, *Mem. Acad. Imp. Sc.*, Saint-Pétersbourg, 8e série, 4, 1896, 391 pages.
(23) F. Stein, *Der Organismus der Infusionsthiere*, I, 1859, W. Engelmann, Leipzig.
(24) M. Tuffrau, *Bull. Biol. France-Belgique*, 86, 1952, p. 309-320.
(25) A. Wetzel, *Arch. f. Protistenk.*, 51, 1925, p. 209-304.

(*Collège de France, Laboratoire d'Embryologie*
et *Centre de Recherches hydrobiologiques du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette.*)

CYTOLOGIE. — *La reproduction par induction du blépharoplaste et du flagelle de* Trypanosoma equiperdum (*Flagellé protomonadine*). Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé.**

Le blépharoplaste ne se reproduit pas, comme on le croyait, par bipartition. Lors de la reproduction du Trypanosome à son voisinage immédiat apparaît son semblable qui semble naître sous quelque action inductrice émanant du blépharoplaste préexistant. Le blépharoplaste néoformé se prolonge par son extrémité antérieure en un flagelle, dans lequel se différencient deux fibres axiales accouplées.

Connaître le mode de reproduction des constituants cellulaires est au premier rang des préoccupations des biologistes. Mais le problème est difficile à résoudre et ne peut l'être qu'à l'aide de la microscopie électronique.

Les idées classiques sur la reproduction des constituants cellulaires par bipartition ne valent que pour un nombre restreint de cas. Nous avons établi, dès 1935 [1], que l'appareil de Golgi des Flagellés Trichomonadines se reproduit par néoformation tout auprès de l'appareil préexistant; nous avons confirmé avec plus de détails ce processus en nous aidant du microscope électronique (Grassé, 1957) [2].

Depuis, nos recherches ont porté sur la reproduction du blépharoplaste. Le microscope électronique a montré l'identité de structure des flagelles et des cils, qu'ils appartiennent à des organismes unicellulaires ou pluricellulaires. La partie basilaire des uns et des autres (voir *infra*) qu'on a appelé grain basal, blépharoplaste, centriole, centroblépharoplaste ou cinétosome, a la même structure que le centrosome isolé dans la cellule. Ainsi se trouve vérifiée l'hypothèse émise par Henneguy (1897) [3], puis par Lenhossek (1898) [4], d'après laquelle ces formations s'homologuent à un même organite, le centriole.

Mais le problème de la reproduction du blépharoplaste ou du centrosome resté posé, et en même temps celui de sa permanence par filiation directe [1].

Selon Henneguy et Lenhossek, les grains basaux ou blépharoplastes proviennent toujours d'un centriole préexistant. Cette opinion apparaissait comme étant très vraisemblable et s'appuyait sur des observations faites dans les meilleures conditions possibles. Tout blépharoplaste, affirmait-on, se reproduit par bipartition; les blépharoplastes-fils, selon les espèces ou les catégories cellulaires, engendrent ou non des flagelles. Les blépharoplastes seraient donc des organites doués d'un pouvoir d'autosynthèse et partant de continuité génétique.

L'objet à observer est minuscule et unique; il convient de s'adresser à des cellules assez petites pour que les chances de le trouver dans les coupes soient assez élevées et dont la division s'obtient en grande quantité et à volonté. De telles conditions sont rarement réunies dans des cellules de Métazoaires. Pour cette raison, nous avons eu recours à un

Flagellé protomonadine, le *Trypanosoma equiperdum*, qui cause au Cheval une grave maladie, la dourine (souche fournie par le Professeur Verge de l'École Nationale Vétérinaire d'Alfort). Les Flagellés sont conservés par passages successifs dans le Cobaye; inoculés par voie péritonéale à la Souris blanche, ils se multiplient intensément dans le sang. Les prélèvements sont effectués 96 à 110 h après l'inoculation.

Le sang est directement fixé dans une solution d'acide osmique à 1 ou 2 %, tamponnée à pH 7-7,2. Nous avons utilisé aussi des fixateurs osmiques additionnés de bichromate de potasse, d'acide chromique ou de bichlorure de mercure. Les fixations les moins mauvaises sont obtenues par les mélanges d'acide osmique, de bichromate de potasse (fixateur O. B.), et de bichlorure de mercure (O. S. B.) Les gouttes de sang contenant les Trypanosomes sont incluses dans le méthacrylate ou de préférence dans l'araldite.

Le flagelle et le blépharoplaste du *Trypanosoma equiperdum* possèdent la structure décrite pour les mêmes organites dans d'autres Flagellés et dans les cellules flagellées des Métazoaires. Le blépharoplaste est un cylindre à contenu clair, ayant à sa périphérie neuf paires de fibres longitudinales accolées l'une à l'autre. Les paires sont séparées les unes des autres par des intervalles égaux. Leur section transversale révèle qu'elles ont un contenu clair et une paroi sombre (opaque aux électrons). Ces fibres se continuent d'une seule venue dans le flagelle qui possède une 10e paire de fibres, à position axiale, laquelle ne pénètre jamais dans la partie basilaire ou blépharoplaste. D'une façon quasi constante, on trouve immédiatement sous le point de départ de la paire axiale un corpuscule lenticulaire opaque aux électrons déjà vu dans les cils et les flagelles (*grain axial*) (*pl.* I, *fig.* 1 et 2).

Sur certaines coupes transversales du flagelle et du blépharoplaste, nous avons observé des fibrilles très ténues à section punctiforme, à raison d'une par paire de fibres; cette fibrille située en face de la ligne d'accolement des fibres est parallèle à celles-ci [13]. On a l'impression que la fibrille est unie aux fibres par une lamelle de cytoplasme. Il est possible

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un *Trypanosoma equiperdum* montrant la base flagellaire, logée dans la cupule flagellaire où s'observent deux globules hétérogènes et la formation d'une vacuole d'ultramicrophagie. En arrière du blépharoplaste, le cinétoplaste; en haut, le noyau, coupé transversalement, sur sa droite et en arrière de lui, des lames d'ergastoplasme. Au contact du noyau, à gauche et en bas, une mitochondrie (G × 35 000).

Fig. 2. — Extrémité postérieure d'un Trypanosome avec cinétoplaste, remarquer le grain axial juste au-dessous de la paire axiale de fibres flagellaires (G × 52 000).

Fig. 3. — Coupe transversale d'une cupule flagellaire passant au niveau du blépharoplaste et montrant la production d'un globule par la gaine périflagellaire et un globule libre en forme d'haltère (division ?) (G × 37 200).

PLANCHE II.

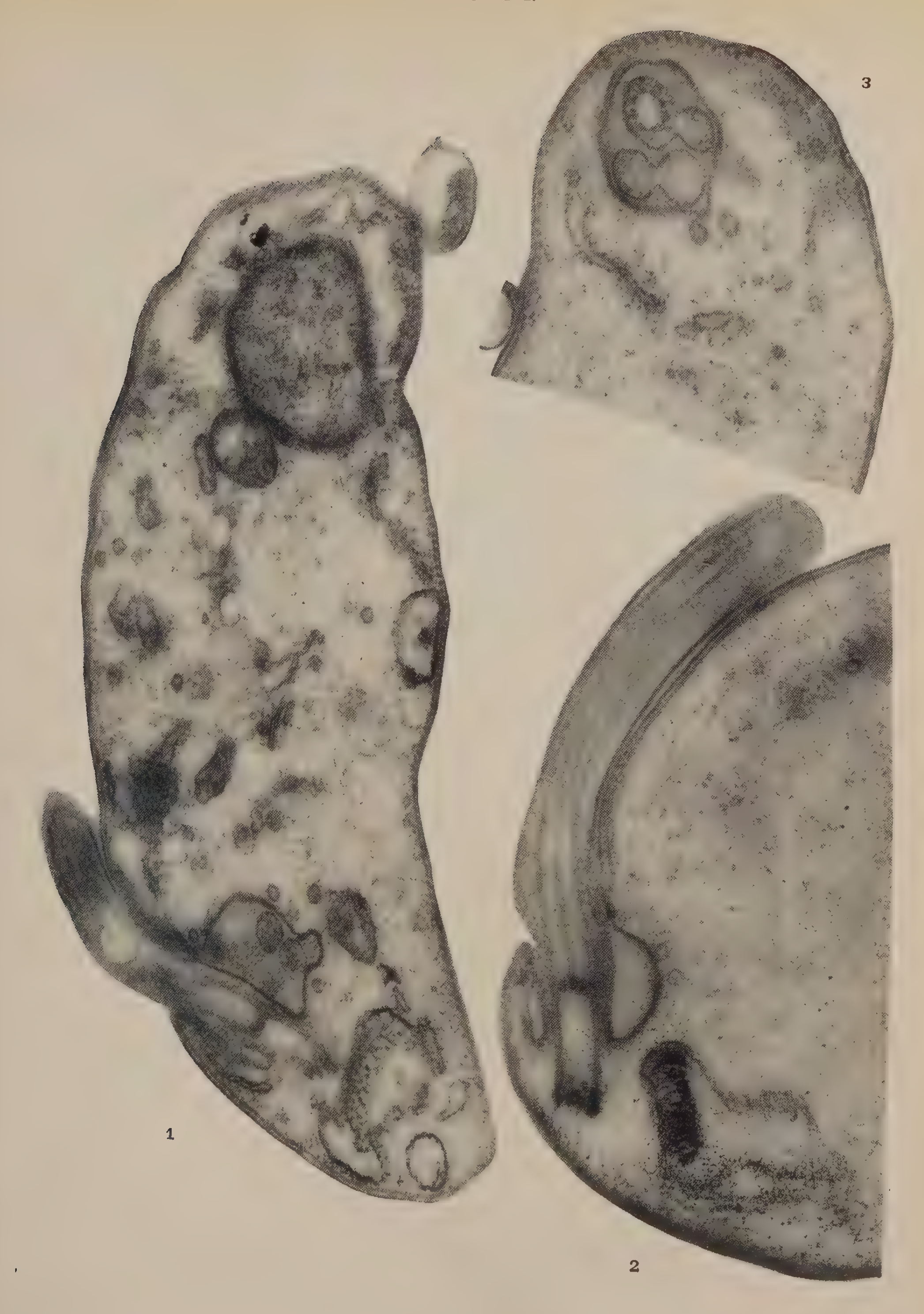
Fig. 4. — Apparition du nouveau blépharoplaste sous la cupule flagellaire sur la droite du blépharoplaste préexistant (G × 41 250).

Fig. 5. — Le nouveau blépharoplaste pousse devant lui la cuticule de la cupule périflagellaire (G × 40 000).

Fig. 6. — Autre stade de la poussée du nouveau blépharoplaste (G × 26 750).

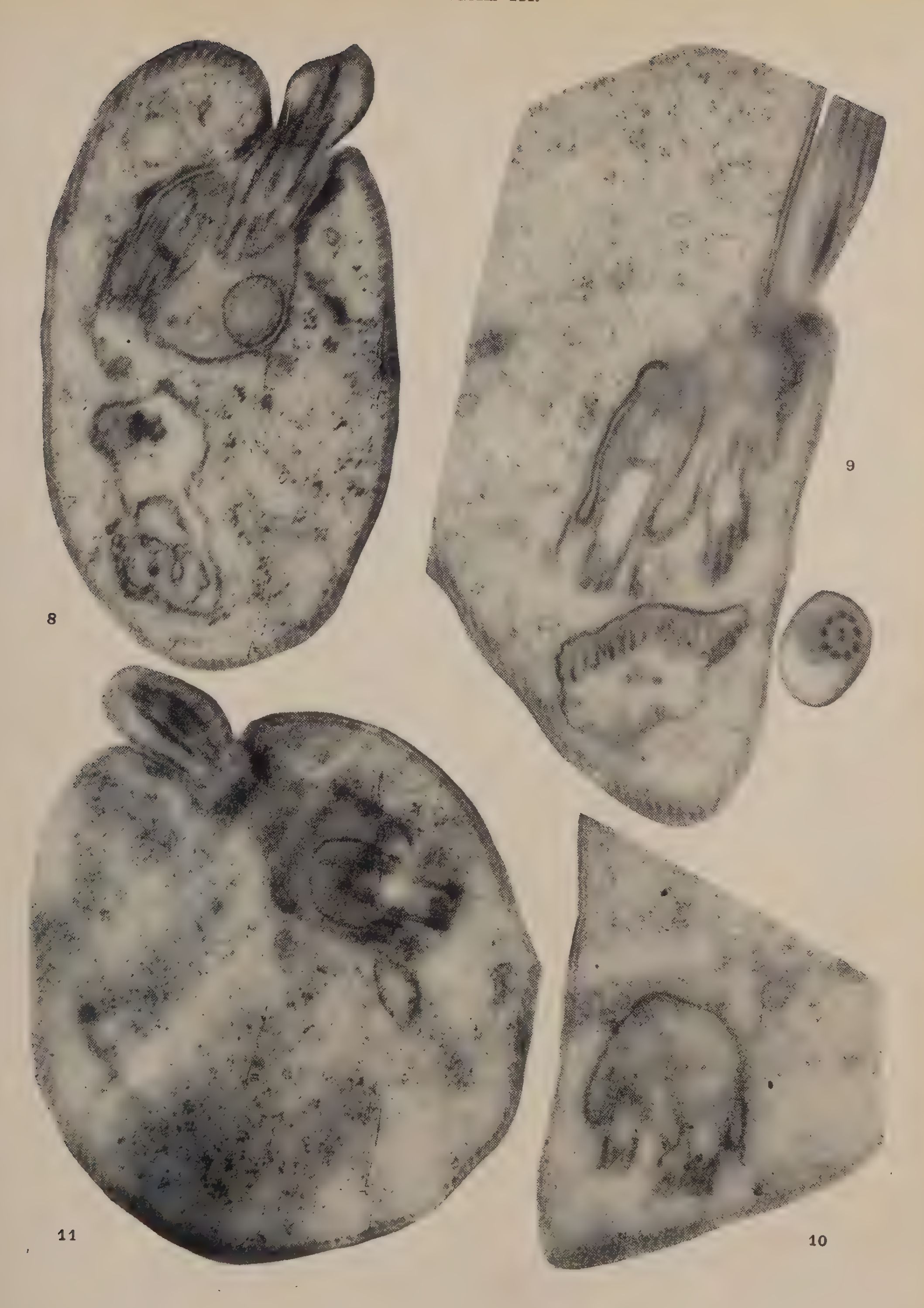
Fig. 7. — Coupe transversale d'une cupule flagellaire montrant à gauche la section du flagelle, à droite celle du nouveau blépharoplaste (G × 52 500).

PLANCHE I.




4
5
7
6

PLANCHE III.





12

PLANCHE III.

Fig. 8. — Coupe oblique montrant le début de la poussée du nouveau flagelle (G × 41 160).
Fig. 9. — Poussée du flagelle plus avancée (G × 62 500).
Fig. 10. — Les deux nouveaux flagelles s'écartent l'un de l'autre; la cupule flagellaire n'est pas encore divisée (G × 30 000).
Fig. 11. — Les deux flagelles s'éloignent de plus en plus, la cupule est divisée (G × 42 000).

PLANCHE IV.

Fig. 12. — Coupe oblique de la région postérieure du corps passant par les deux cupules flagellaires reconstituées. Le cinétoplaste est en cours de division (G × 38 250).

que les coupes punctiformes des fibrilles doublant extérieurement les fibres correspondent aux ceintures de petites massues décrites autour des centrioles (centrosomes) par Bessis et ses collaborateurs [1958 (7), 1960 (8)].

Dans le flagelle, on voit parfois des tractii de cytoplasme qui joignent chaque paire de fibres périphériques à la paire axiale. En coupe transversale, cette structure donne l'image d'une roue avec rayons et moyeu.

Le flagelle sort du Trypanosome très en arrière du noyau, non loin de l'extrémité postérieure. A son point d'émergence, la cuticule, que double une assise de fibres parallèles décrivant une hélice autour du corps du Protozoaire, s'invagine, formant une dépression élargie en cupule, du fond de laquelle s'élève le flagelle. La moitié distale du blépharoplaste est engagée dans la gaine cuticulaire qui enveloppe le flagelle; la moitié proximale reste dans le cytoplasme. La cuticule du flagelle se continue avec celle de la cupule basilaire, elle-même passant directement à la cuticule de revêtement du Trypanosome (*pl.* I, *fig.* 1 et 2). Sous la cuticule du flagelle, les fibres sont généralement invisibles; toutefois, nous les avons observées sur de courts segments dans la région basilaire. Le bord de l'orifice cupulaire s'applique à peu près exactement contre le flagelle; de la sorte, un espace virtuellement clos, mais pouvant communiquer avec l'extérieur selon la contraction ou le relâchement des parties s'étend entre le flagelle et la paroi de la cupule. Il est plein de plasma sanguin, ce qui explique qu'il retienne certains colorants histologiques et contribue à donner, sous le microscope à lumière, l'image d'un grain à la base du flagelle.

Dans cet espace périflagellaire, on observe des corps volumineux à membrane osmiophile et à contenu souvent hétérogène dont nous avons observé le mode de formation. La pellicule de la base du flagelle fait une hernie dans la cavité, hernie qui, en se pinçant au niveau de sa ligne d'insertion, s'isole et tombe dans la cavité cupulaire (*pl.* I, *fig.* 3).

La paroi de la cupule jouit de la même propriété et, nous a-t-il semblé, à degré plus élevé. Elle se soulève vers l'extérieur et envoie dans le cytoplasme environnant des boursoufflures pleines de liquide (c'est-à-dire de plasma sanguin) qui se libèrent et deviennent de petites vacuoles. Cette émission, souvent visible sur nos photographies, a toute l'apparence d'une absorption par pinocytose (*pl.* I, *fig.* 1). Les vacuoles de cette nature se reconnaissent à leur surface côtelée (fibres sous-cuticulaires); elles sont

fréquentes autour de la cupule flagellaire et se lysent progressivement dans le cytoplasme. Il est possible que chez les Trypanosomes, cette pinocytose tienne un rôle nutritif important; nous qualifierons d'*ultramicrophagie* ce mode d'alimentation. Nous ne l'avons pas observé au niveau de la cuticule de revêtement.

La reproduction du *Trypanosoma equiperdum* s'annonce toujours par la poussée du nouveau flagelle. Le stade le plus jeune que nous ayons observé montre un court centrosome à neuf paires de fibres périphériques, situé dans le cytoplasme (*fig.* 4, *pl.* II); il se tient tout près du fond de la cupule, *totalement indépendant* du blépharoplaste flagellaire et à une distance égale à environ 500 à 1500 Å. Il n'est pas orienté parallèlement au blépharoplaste existant et par conséquent ne lui est pas symétrique. Puis, ce court centrosome vient appliquer une de ses extrémités contre le fond de la cupule flagellaire (*fig.* 5, *pl.* II), pousse devant lui la cuticule dont il s'entoure et s'enfonce dans la cavité de ladite cupule comme un doigt qui refoule la paroi d'un ballon de baudruche (*fig.* 6, *pl.* II). Le blépharoplaste ne cesse de s'accroître en longueur et sa cavité apparaît alors comme un espace clair sinon vide. Lorsqu'il a atteint une longueur égale à celle de l'ancien blépharoplaste, la paire de filaments axiaux fait son apparition. Dans la cupule flagellaire, on voit alors le nouveau flagelle pousser à côté de l'ancien; il ne saille pas encore au dehors. (*pl.* II, *fig.* 7 et *pl.* III, *fig.* 8 et 9).

L'éloignement des deux flagelles s'accompagne à un certain moment de la coupure de la cupule flagellaire par étirement. Les deux cupules filles se referment sur elles-mêmes reproduisant l'état antérieur (*fig.* 10, 11, *pl.* III et 12, *pl.* IV).

Pendant que se déroulent les événements ci-dessus décrits, *l'ancien blépharoplaste et son flagelle ne subissent aucun changement perceptible.* Absolument rien ne permet de supposer qu'ils se divisent. Pour sauver la conception ancienne de la bipartition, on pourrait imaginer que le blépharoplaste se coupe transversalement à une très faible distance de son extrémité proximale, donnant une « rondelle » qui se libérerait et serait à l'origine du nouveau blépharoplaste. Aucune observation n'autorise d'accorder le moindre crédit à cette supposition ([14]).

Nos observations de la genèse du nouveau blépharoplaste portent sur une cinquantaine de photographies (plus de 5 600 clichés pris pour arriver à avoir la série des stades), elles imposent l'idée que le blépharoplaste se forme *de novo* au sein du cytoplasme, sans être en continuité substantielle avec l'ancien, mais se tenant à son voisinage immédiat. Tout se passe comme si le blépharoplaste préexistant induisait, à quelque distance de lui, la formation de son semblable qui, à son tour, engendre le nouveau flagelle.

A la réflexion, ce processus n'a rien de surprenant. Étudiant la division des *Trichomonas* (1926) ([10]) et de Flagellés symbiotes de Termites (1933)([11]),

j'ai montré que l'axostyle disparaît et qu'il s'en forme un nouveau dans chaque individu fils, à partir du groupe des blépharoplastes. La microscopie électronique m'a appris qu'il n'y a *pas de continuité substantielle* entre les blépharoplastes et l'axostyle, pas plus d'ailleurs qu'avec le filament parabasal et la côte. Ces deux derniers organites se forment à la manière de l'axostyle, bien qu'ayant une structure très différente.

Ces observations bouleversent les idées classiques sur la reproduction des constituants cytoplasmiques doués de « continuité génétique »; pour s'en convaincre il n'est que de lire le rapport écrit sur ce sujet en 1948 par Lwoff ([12]).

Il se dégage de ces faits que les blépharoplastes, que nous ne savons pas morphologiquement distinguer d'un centrosome, se comportent au sein de la cellule, comme des organisateurs capables de provoquer l'assemblage de certaines molécules et de les ordonner d'une manière rigoureusement définie. Par quel mécanisme l'opération se fait-elle ? Nous n'en avons pas la moindre idée.

Nos observations sur la reproduction de l'appareil de Golgi, du blépharoplaste et de divers « dérivés centrosomiens », révèlent que ces organites ne procèdent pas de la division d'un organite préexistant, mais se forment *de novo* à condition d'être dans le champ d'action (d'induction) de celui-ci.

Ajoutons que la reproduction de tous les organites ne s'effectue pas de la sorte. Ainsi, le cinétoplaste (kinetonucleus) se divise par une bipartition dont il ne nous a pas été difficile de suivre les étapes successives et que nous décrirons dans un travail d'ensemble sur la division des Trypanosomes.

(*) Séance du 5 juin 1961.
(1) P.-P. Grassé et A. Faure, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1493.
(2) P.-P. Grassé, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1278.
(3) L. Henneguy, *Archives d'anatomie microsc.*, 1, 1898.
(4) M. von Lenhossek, *Verhandlung. der anat. Gesellschaft*, 12, 1898.
(5) I. R. Gibbons et A. V. Grimstone, *J. Biophys. Bioch. Cyto.*, 7, 1960, p. 697-716.
(6) J. André, *J. of Ultramic. Research*, 5, 1961, p. 85-108.
(7) M. Bessis, *Ultra-structure de la cellule*, Monographies Sandoz, 1960.
(8) M. Bessis, J. Breton-Gorius et J.-P. Thiéry, *Rev. hématol.*, 13, 1958.
(9) L. E. Roth, 4e *Congrès intern. Microsc. électr.*, Berlin, 1958; II, 1960, p. 241-244.
(10) P.-P. Grassé, *Archives Zool. exp. et géné.*, 65, 1926, p. 345-602.
(11) O. Duboscq et P.-P. Grassé, *Arch. Zool. exp. et géné.*, 73, 1933, p. 381-621.
(12) A. Lwoff, *Les organites doués de continuité génétique* in *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, VIII, Paris, 1948, p. 7-23.

(13) D'autres fibrilles peuvent s'ajouter à celles que nous signalons ici. *Voir* notamment Gibbons et Grimstone (1960) (5) et André (1961) (6).

(14) Nous n'avons trouvé aucune donnée, dans la copieuse bibliographie concernant l'ultrastructure du flagelle, du cil et du centrosome, relative à la reproduction de ces organites. Toutefois, Roth (1960) (9) chez le Cilié *Stylonychia* a observé quelques faisceaux de fibrilles disposées en demi-cercle qui, d'après lui, pourraient être des blépharoplastes en formation « away from existing cilia ». On ne saurait affirmer que ces faisceaux fibrillaires soient réellement des cils en formation (quant à nous, nous sommes tout disposé à le croire), mais l'idée émise par Roth est vérifiée par nos observations.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*
et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie du C. N. R. S.*,
105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Isolement des hormones hypophysaires : Obtention de l'hormone folliculo-stimulante de mouton à l'état hautement purifié.* Note (*) de MM. **Marian Jutisz**, **Claude Hermier**, Mme **Andrée Colonge** et M. **Robert Courrier** (**).

L'introduction dans le procédé précédemment décrit [1] de la chromatographie sur DEAE-cellulose nous a permis de parfaire la purification de la FSH de mouton et d'obtenir une préparation 6 à 7 fois plus active. L'activité FSH de ce produit a été comparée à celle de la NIH-FSH-S_1 (National Institute of Health) et son action chez le rat mâle impubère hypophysectomisé a été étudiée.

Dans une publication précédente [1] nous avons décrit un procédé de purification partielle de l'hormone folliculo-stimulante (FSH) de mouton. Cette purification fut réalisée par précipitation au sulfate d'ammonium, à l'alcool en présence d'acétate de zinc, et par chromatographie sur Amberlite IRC-50 (*voir* tableau I). La préparation résultant de l'association de ces différentes méthodes possédait une activité spécifique, déterminée par la méthode de Steelman et Pohley [2], comparable à celle de la NIH-FSH-S_1 fournie par le « National Institute of Health » à Bethesda (Maryland, U. S. A.).

Poursuivant la purification de cette hormone, nous avons introduit dans notre procédé initial une modification qui nous a permis d'obtenir un produit 6 à 7 fois plus actif que la préparation précédente.

Tableau I.

Résumé des opérations conduisant à l'obtention de la FSH.
(Toutes les opérations sont effectuées à une température de 0 à 4°C.)

Hypophyses entières de mouton, congelées

↓

Poudre acétonique délipidée par extraction au butanol

↓

Extrait par $(NH_4)_2SO_4$ 0,1 M à pH 7,5

↓

Surnageant après précipitation à pH 4,9

↓

Surnageant après précipitation par $(NH_4)_2SO_4$ 2,2 M à pH 7,5

↓

Résidu de précipitation par $(NH_4)_2SO_4$ 3,8 M à pH 7,0

↓

Résidu de reprécipitation par $(NH_4)_2SO_4$ entre 2,0 et 3,2 M, pH 4

↓

Résidu de précipitation dans l'alcool à 20 % en présence d'acétate de zinc 0,005 M, pH 6

↓

Chromatographie sur DEAE-cellulose [tris(hydroxyméthyl)aminométhane-HCl 0,008 N, pH 7,3
[Élution par gradient de force ionique

↓

Chromatographie sur Amberlite XE-97 (acétate 0,2 M, pH 5,0)
Élution par gradient de pH

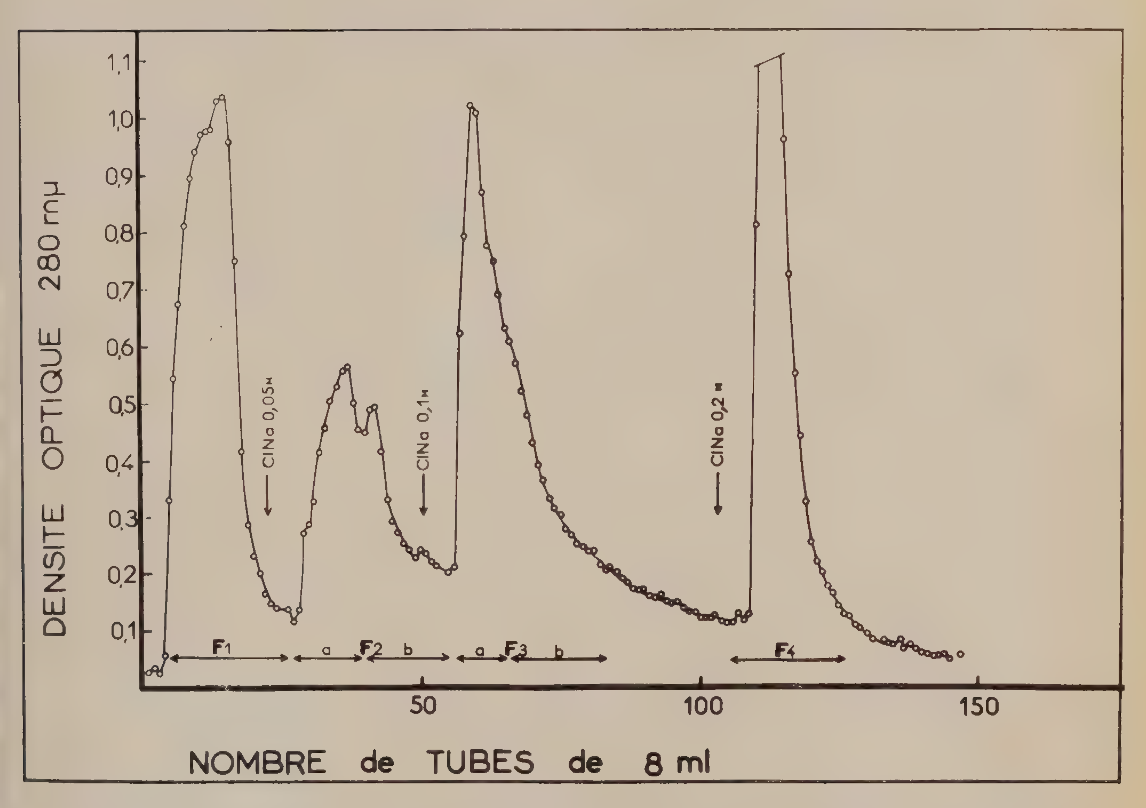


Fig. 1. — Chromatographie de 615 mg d'une FSH partiellement purifiée (fraction alcool-Zn) sur DEAE-cellulose. Colonne (1,8 × 17 cm) équilibrée avec le tampon Tris-HCl 0,008 N, pH 7,30. Élution graduelle par des solutions de NaCl à concentrations croissantes, suivant les indications de la figure.

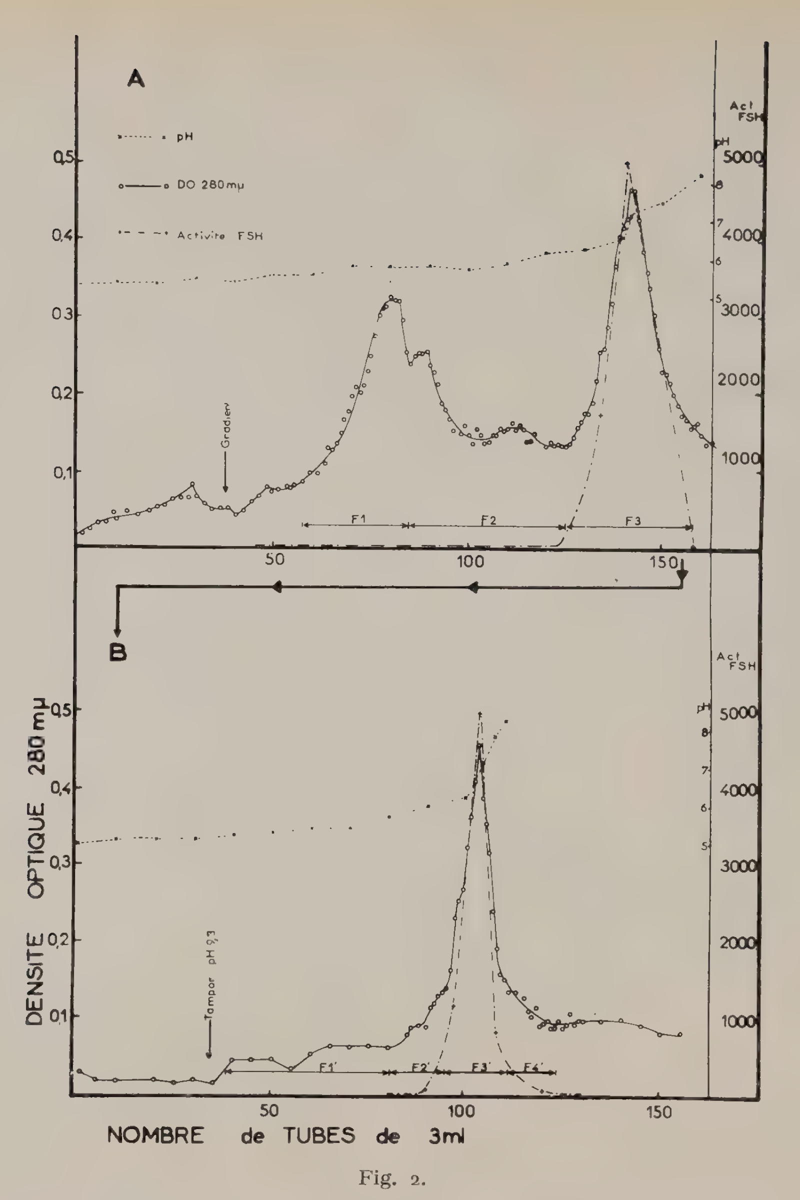


Fig. 2.

(A) Chromatographie de la fraction 3*a* (*fig.* 1) sur Amberlite IRC-50 (XE-97). Colonne (1,0 × 22 cm) équilibrée avec le tampon acide acétique-acétate de sodium 0,2 M, pH 5,0. Élution par gradient de pH : tampon glycocolle — NaOH 0,2 N, pH 9,3 + tampon acétate précédent.

(B) Rechromatographie de la fraction F-3 (*fig.* 2 A(sur Amberlite IRC-50(XE-97). dans les mêmes conditions que précédemment. Élution directe par le tampon glycocolle NaOH 0,2 N, pH 9,3.

Dosages biologiques. — La FSH est dosée soit par la méthode de Steelman et Pohley [2] sur les rats Wistar de 21 jours suivant le procédé décrit précédemment [1], soit par la méthode de Greep et coll. [3] : augmentation pondérale des testicules chez le Rat Wistar hypophysectomisé à 24 jours [1].

L'hormone lutéinisante (LH ou ICSH) est décelée suivant la méthode de Greep et coll. [3] citée ci-dessus mais en tenant compte de l'augmentation pondérale de la prostate ventrale et dans quelques cas, de la vésicule séminale.

Afin de pouvoir exprimer plus commodément le degré de purification à chaque stade, nous avons continué à utiliser les unités FSH selon la définition de Finney et coll. [Slope Units [4]]. Le produit final a été comparé en outre à la préparation NIH-FSH-S_1.

Préparation de l'extrait brut. — Dans le tableau I a été résumé l'ensemble des opérations décrites précédemment [1], conduisant à l'obtention d'une FSH partiellement purifiée. Le produit qui est utilisé pour la chromatographie sur DEAE-cellulose titre environ 200 U/mg.

Chromatographie sur un échangeur d'anions : DEAE-cellulose. — La DEAE-cellulose a été préparée à partir de la cellulose en poudre « AKU-FLOC » [5] ou « Whatman », d'après le procédé de Peterson et Sober [6]. La capacité d'échange de l'adsorbant obtenu est de 0,3 méquiv/g. La DEAE-cellulose est tout d'abord lavée par la soude 0,2 N, puis par l'eau jusqu'au pH 8-9 et enfin par le tampon Tris-HCl 0,008 N, pH 7,30. On prépare une colonne de 1,8 × 17 cm correspondant à environ 40 ml d'adsorbant parfaitement équilibré avec le tampon Tris précédent. On verse sur cette colonne, installée sur un collecteur de fractions (à 4°C) une solution de 615 mg de la FSH brute (fraction alcool-Zn) dissoute dans 100 ml de ce même tampon. Le pH de cette solution doit être le même que celui de la colonne. On recueille des fractions de 8 ml à la cadence de cinq fractions par heure. On lave la colonne avec le tampon initial. A partir du 23e tube on procède à l'élution graduelle par des solutions de NaCl 0,05, 0,10 et 0,20 M dans le tampon Tris initial. La concentration en protéines dans les fractions est déterminée par mesure de la densité optique à 280 mμ.

Le diagramme d'élution d'une chromatographie est représenté dans la figure 1. Quatre pics principaux ont été obtenus dont un seul (F-3) actif comme FSH. Les portions *b* des pics F-2 et F-3 (*fig.* 1) possédant une faible activité FSH ont été traitées séparément. Les tubes correspondant au pic F-3 portion *a* ont été réunis en une fraction dont le contenu en protéines a été estimé d'après la densité optique à 77 mg (12,5 % du produit initial) et l'activité spécifique à environ 800 U/mg.

Steelman et coll. [7] tout d'abord, puis Ellis [8], se sont servis de la DEAE-cellulose pour la purification de la FSH, mais dans des conditions différentes de celles décrites ici. Enfin, Woods et Simpson [9], [10] rapportent l'obtention par chromatographie sur DEAE-cellulose d'une

préparation de FSH de mouton 32 fois plus active que la NIH-FSH-S_1.

Chromatographie sur un échangeur de cations : Amberlite IRC-50. — Cette chromatographie a été effectuée dans les conditions décrites précédemment ([1]). Une colonne (1,0 × 22 cm) contenant environ 17 ml d'Amberlite IRC-50 (XE-97) est équilibrée avec le tampon acide acétique-acétate de sodium 0,2 M, pH 5,0. On verse sur cette colonne, installée sur un collecteur de fractions (à 4°C) 83 ml de la fraction F-3 *a* précédente, équilibrée par dialyse avec le tampon acétate cité ci-dessus. On recueille des fractions de 3 ml (débit 12 ml/h). Après avoir lavé la colonne avec le tampon à pH 5, on procède à l'élution au moyen d'un gradient réalisé en ajoutant un tampon glycocolle-NaOH 0,2 N ([11]), pH 9,3 dans un flacon mélangeur de 25 ml contenant le tampon initial.

Le fractionnement obtenu au cours d'une chromatographie est schématisé dans la figure 2 A : la courbe d'activité FSH indique que seul le constituant F-3, élué quand le pH de la colonne passe de 6 à 8, est actif. D'après les mesures de la densité optique à 280 mμ, ce constituant représente environ 36 % de la fraction F-3 *a* du départ.

Les tubes correspondant au pic actif F-3 ont été réunis et la fraction ainsi obtenue (96 ml) a été équilibrée avec le tampon acide acétique-acétate de sodium 0,2 M, pH 5,0 et repassée sur une nouvelle colonne d'Amberlite. Les mêmes conditions que précédemment ont été utilisées sauf pour l'élution qui, cette fois-ci, a été faite par le tampon glycocolle-NaOH à pH 9,3, appliqué directement sur la colonne et non à travers le tampon acétate à pH 5. La figure 2 B représente le diagramme d'élution de cette chromatographie : le pic principal, précédé par un épaulement, apparaît lors du passage de l'éluat de pH 6 à 8. La courbe d'activité FSH suit dans ce pic celle des densités optiques, les fractions faisant partie de l'épaulement (F-1′ et F-2′) étant inactives. Les tubes correspondant au pic F-3′ sont réunis suivant les indications de la figure 2 B et la solution obtenue est dialysée. Les mesures des densités optiques (280 mμ) de cette solution indiquent que 68 % des protéines du constituant F-3 sont récupérées dans la fraction F-3′. Après la lyophilisation, 8,5 mg d'un produit solide, titrant 2 500 à 3 000 U/mg, sont obtenus.

La faible quantité de FSH obtenue (6 à 9 mg par kilogramme d'hypophyses), malgré le rendement total en activité élevé, ne nous a pas permis pour le moment de faire une étude physico-chimique approfondie de notre préparation.

Étude biologique. — La comparaison entre cette préparation de FSH (I) et la FSH-NIH considérée comme standard (S) a été faite par la méthode en quatre points ([12]), ([13]). Deux groupes comprenant chacun cinq rats ont été traités respectivement par 50 et 100 μg au total du standard et trois groupes de cinq rats, par 7,5, 15 et 30 μg de la substance à doser, d'après la méthode de Steelman et Pohley ([2]). Les résultats du dosage ont été étudiés par une analyse de variance et une analyse factorielle des effets

des doses (S_1, I_1/S_2, $I_2 = 1/2$ dans les deux cas). L'intervalle de confiance pour $p = 0{,}05$, l'indice de précision $\lambda = S/b$ et le pourcentage d'erreur de l'étalonnage e % ont été calculés dans les deux cas analysés. Le tableau II présente les nombres relatifs à l'analyse statistique de ces résultats : l'activité spécifique de la préparation de FSH obtenue est 6 à 7 fois supérieure à celle de NIH-FSH-S_1 utilisée comme standard.

TABLEAU II.

Activité d'une préparation de FSH de mouton (HXE-13) *comparée à celle de NIH-FSH-S_1* (*fournie par le* " *National Institute of Health* ")
Méthode de Steelman et Pohley (²).

Chaque animal reçoit 30 U. I. d'hormone choriale humaine. Cinq animaux par groupe. Trois groupes pour l'inconnu (HXE-13) à trois doses I_1, I_2, I_3; deux groupes pour le standard (NIH-FSH) à deux doses S_1, S_2. Les intervalles entre les doses I et S sont identiques. Les calculs sont faits pour deux blocs suivants : I_1, I_2/S_1, S_2 et I_2, I_3/S_1, S_2.

Doses totales (μg). HXE-13.	NIH-FSH.	Rapport des activités.	Intervalle de confiance pour $p = 0{,}05$.	S.	b.	$\lambda = \frac{S}{b}$.	e % (*).
7,5 15,0	50 100	7,06	4,97-10,04	16,8	105	0,16	18
15,0 30,0	50 100	6,28	4,22- 9,35	16,1	119	0,14	21

(*) Pourcentage d'erreur de l'étalonnage : $e\,\% = (\text{antilog. } S_M \times 100) - 100$.

Le tableau III apporte les résultats préliminaires de l'injection de doses variables de notre préparation de FSH et de NIH-FSH aux rats mâles hypophysectomisés à 24 jours. La dose totale, répartie en deux injections journalières, est administrée en 4 jours (en commençant le 28ᵉ jour). Dans deux cas (doses de 200 μg) la dose totale a été administrée en 16 injections réparties en 8 jours.

La faible quantité d'animaux dans chaque groupe ne nous permet pas de faire une analyse statistique de ces résultats. Nous rapportons cependant les chiffres obtenus et les résultats d'un examen histologique car ils nous semblent significatifs. 1 μg de FSH (HXE-13) ou 5 μg de NIH-FSH n'ont aucune action sensible sur l'augmentation pondérale des testicules mais histologiquement on peut déjà distinguer dans les deux cas une faible action sur la spermatogénèse. 15 μg de FSH (HXE-13) ou 90 μg de NIH-FSH donnent une réponse pondérale sensiblement analogue des testicules. Dans le cas de notre préparation on n'observe en outre aucune augmentation pondérale de la prostate. 200 μg de chacune des substances, injectées en 8 jours, donnent une bonne action pondérale sur les testicules; l'examen histologique révèle un développement très net de la lignée, mais l'absence de spermatozoïdes. A cette dose et dans ces conditions, la FSH (HXE-13) double le poids de la prostate ventrale par rapport aux témoins, mais son action sur la vésicule séminale demeure faible. Il reste à savoir si l'action observée sur la prostate est consécutive à la présence

TABLEAU III.

Résultats de l'injection de la FSH aux rats mâles impubères hypophysectomisés.
(*Voir* le texte pour les conditions.)

Préparation.	Dose totale (µg).	Nombre d'animaux.	Poids et moyennes des testicules (mg).		Poids et moyennes de la prostate ventrale (mg)		Poids et moyennes de la vésicule séminale (mg).		Examen histologique.
			187		12,1		–		
			177		9,0		–		
Animaux témoins.	0	5	138	168	9,0	8,8	–	9,3 (*)	–
			190		6,8		9,8		
			150		7,2		8,8		
HXE-13			123		6,7		7,4		
HXE-13	1	3	173	146	9,7	9,1	8,6	8,6	(*a*)
HXE-13			143		11,0		9,7		
HXE-13			308		11,7		–		
HXE-13	15	3	250	273	10,5	10,4	–		–
HXE-13			261		9,1		–		–
HXE-13			343		9,4		–		
HXE-13	45	3	328	332	7,6	8,4	–		–
HXE-13			325		8,1		–		–
HXE-13			448		16,3		11,8		
HXE-13	200	3	470	470	20,2	18,0	12,9	13,0	(*b*)
HXE-13			491		17,5		14,4		
NIH-FSH-S_1			198		18,6		9,3		
NIH-FSH-S_1	5	3	182	175	10,1	14,0	8,8	8,4	(*c*)
NIH-FSH-S_1			146		13,4		7,0		
NIH-FSH-S_1			263		12,7		–		
NIH-FSH-S_1	90	3	262	268	14,3	13,6	–		–
NIH-FSH-S_1			279		13,9		–		
NIH-FSH-S_1	200	2	413	364	13,9	13,2	9,2		(*d*)
NIH-FSH-S_1			315		12,5		8,4		

(*) Cette détermination n'a été faite que sur deux animaux.
(*a*) Action faible mais bien distincte sur la spermatogénèse.
(*b*) Action très nette sur la lignée. Pas de spermatozoïdes.
(*c*) Faible action sur la spermatogénèse.
(*d*) Action très nette sur la lignée. Pas de spermatozoïdes.

de l'hormone lutéinisante (LH ou ICSH) ou bien est une action intrinsèque de la molécule de FSH. Les avis sur ce sujet semblent encore partagés car dans une discussion récente [14], A. Segaloff rapporte qu'il n'a jamais pu obtenir une FSH d'origine porcine ou humaine complètement dépourvue d'action LH [*voir* aussi Ellis [8]], alors que R. O. Greep [15] soutient le point de vue classique d'après lequel une FSH pure, administrée même pendant une période de 10 jours ou plus aux rats hypophysectomisés, ne doit pas augmenter le poids de la prostate.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(**) Mlle Madeleine Dupin de Saint-Cyr a apporté sa collaboration technique à ce travail.

(1) M. Jutisz, C. Hermier, A. Colonge et R. Courrier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 431.

(2) S. L. Steelman et F. M. Pohley, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.

(3) R. O. Greep, H. B. Van Dyke et B. F. Chow, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 46, 1941, p. 644.

(4) D. J. Finney, J. H. Burn et L. G. Goodwin, dans *Biological Standardization*, 2nd ed., Oxford University Press, 1950, p. 94.

(5) *Algemene Kunstzijde Une N. V.*, Arnhem, Pays-Bas.

(6) E. A. Peterson et H. A. Sober, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 751.

(7) S. L. Steelman, T. L. Kelly, A. Segaloff et G. F. Weber, *Endocrinology*, 59, 1956, p. 256.

(8) S. Ellis, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 63.

(9) M. C. Woods et M. E. Simpson, *Endocrinology*, 66, 1960, p. 575.

(10) M. C. Woods et M. E. Simpson, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 647.

(11) La normalité de cette solution est exprimée par rapport à NaOH.

(12) C. I. Bliss, *The Statistics of Bioassay*, Academic Press, New York, 1952.

(13) L. Lison, *Statistique appliquée à la Biologie expérimentale*, Gauthier-Villars, Paris, 1958.

(14) A. Segaloff, dans *Recent Progress in Hormone Research*, 15, 1959, p. 134.

(15) R. O. Greep, dans *Recent Progress in Hormone Research*, 15, 1959, p. 139.

Morphologie expérimentale
et Endocrinologie, Collège de France.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation photochimique dans la série de l'α-ionone*. Note (*) de Mme **Magdeleine Mousseron-Canet**, MM. **Max Mousseron** et **Pierre Legendre**.

L'irradiation de l'acide trans-α-cyclocitrylidène acétique provenant de la réaction haloforme sur l'α-ionone a été tentée en vue d'obtenir l'isomérisation photocatalysée de l'acide trans en acide cis pouvant lui-même être transformé en δ-lactone α, β-éthylénique. Les résultats obtenus nous ont fait conclure à un processus primaire d'isomérisation trans-cis suivi de la transformation du composé très réactif cis en produit de type retro conduisant à une γ-lactone à carbonyle non conjugué, lorsque la réaction est effectuée dans le chloroforme, à un ester retro lorsque la réaction est effectuée dans l'alcool. Dans la photoisomérisation de la trans-α-ionone, le processus primaire est l'isomérisation trans-cis α-ionone très réactive s'isomérisant par la lumière en cétone retro à carbonyle non conjugué. C'est un processus d'énolisation à travers un état de transition cyclique qui est proposé pour rendre compte des résultats observés dans la photoisomérisation de la cétone, de l'acide et de l'ester.

R = OH, CH_3, OCH_3

L'acide α-cyclocitrylidène acétique trans (I) est obtenu par réaction haloforme sur l'α-ionone (¹). (I) a été irradié, en solution chloroformique à 1 %, pendant 24 h au moyen d'une lampe à vapeur de mercure dans un appareillage en quartz. Au cours de l'irradiation la modification de la bande carbonylée est suivie par spectrophotométrie infrarouge. On constate l'apparition de deux bandes lactones à 5,62 et 5,8 μ. La séparation acide-lactone effectuée, on constate que la partie lactonique présente une absorption ultraviolette à 220 mμ. La chromatographie sur alumine neutre permet la séparation de deux lactones pures : (IV) et (V). (IV, F 62°) est une γ-lactone (5,62 μ) qui n'absorbe pas dans l'ultraviolet. Elle constitue environ 70 % du mélange. Elle est identique à la γ-lactone que nous avons obtenue dans la déshydratation acidocatalysée de l'acide α-cyclocitrylidène acétique trans (²). (V) est une δ-lactone α, β-éthylénique λ_{max} 220 mμ.

La partie acide lactonisée par l'acide formique donne naissance au mélange des lactones (IV) et (V). Le processus photochimique est vraisemblablement le suivant : isomérisation de (I) et (II) qui, sous l'action de l'acide chlorhydrique engendré par la photodécomposition du chloroforme, donne en partie la δ-lactone α, β-éthylénique (V); d'une façon concomittante (II) subissant le processus d'énolisation précédemment envisagé, donne l'acide retro (III) qui engendrera la γ-lactone (IV).

Pour éviter l'action perturbante des protons engendrés par $CHCl_3$, l'irradiation de (I) a été faite suivant le même processus expérimental mais en solution à 4 % dans l'alcool éthylique à 95°. Après 72 h le produit obtenu était constitué par l'ester éthylique (VI) de la série retro dont l'absorption ultraviolette constituée par un ensemble de trois épaulements situés à 232, 240 et 250 mμ est caractéristique des systèmes hétéroannulaires. Par saponification (VI) donne (III) lactonisé en (IV). Notons que (VI) est obtenu par déshydratation acidocatalysée de l'alcool ester (IX), provenant de la réaction de Reformasky sur le β-cyclocitral ([2]). La déshydratation avec transposition allylique conduisant de (IX) à (VI) est un processus concerté s'effectuant avec un effet stérique déterminé donnant à (VI) une structure unique conduisant finalement à la seule γ-lactone F 62°. (III) ou (VI) obtenus par irradiation sont constitués en majeure partie par ce même modèle stérique mais sont sans doute souillés du composé stéréoisomère expliquant la formation de petites quantités

de δ-lactones (VII) à carbonyle non conjugué. Notons que l'ester méthylique de (I) irradié dans l'alcool suivant les conditions précédentes est rapidement transformé en ester méthylique de (III) ; λ_{max} 232, 240 et 250 mμ, ce qui nous conduit à admettre une photoénolisation de l'ester.

L'observation de ce processus photochimique nous a incité à revoir la photoisomérisation de l'α-ionone trans déjà décrite dans la littérature (3). L'irradiation effectuée dans l'alcool et dans les conditions décrites par les auteurs donne naissance à un mélange de produits carbonylés présentant un ensemble de trois pics dans l'infrarouge. L'un situé à 5,95 μ correspond à une petite proportion d'α-ionone trans inchangée; un autre situé à 5,90 μ correspond à la cis α-ionone (X), enfin un troisième situé à 5,80 μ est caractéristique d'une cétone à carbonyle non conjugué (XI).

La distillation fractionnée permet d'isoler (IX) à l'état pur : (IX), C=O à 5,9 μ; λ_{max} 235 mμ; ε = 10 500, donne une semicarbazone F 155°; λ_{max} 266 mμ; ε = 14 000. Soumise de nouveau à l'irradiation dans l'alcool (IX) subit rapidement une totale isomérisation en (XI) : C=O à 5,80 μ; λ_{max} 232 et 241 mμ (ε = 8 000) 250 mμ; 2.4-D. N. P. jaune F 61°. Analyse : $C_{19}H_{24}O_4N_4$, N %, calculé 15,05; trouvé 14,85. La réduction par $AlLiH_4$ de (X) donne l'alcool (XI) présentant dans l'ultraviolet les mêmes caractéristiques, λ_{max} 232 et 240 mμ (ε = 8 000) 250 mμ, montrant que cette absorption n'est pas due à la conjugaison avec le carbonyle. De plus, (IX) ne s'oxydant pas au moyen de MnO_2 actif n'est pas un alcool allylique.

H COCH3 H hν → H COCH3 → CH2COCH3 $AlLiH_4$ —CH2—CHOH—CH3

IX X XI

↑ CH3Li

III

(X) a pu être synthétisé à partir de (III) provenant de la réaction de Reformasky sur le β-cyclocitral par action de CH_3Li. La cétone non conjuguée (5,80 μ) obtenue présentait dans l'ultraviolet, le pic aux trois épaulements caractéristiques situés à 232, 240 et 250 mμ. La 2.4-D. N. P. obtenue F 61° n'a donné d'abaissement avec le dérivé préparé qu'à partir de la cétone formée en cours d'irradiation.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) Triblet et Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1954, p. 1798.

(2) Mousseron, Mousseron-Canet et Neyrolles, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2641.

(3) Buchi et Yang, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1955, p. 1388.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Influence de la variation des exposants d'une série de Dirichlet sur la distribution des singularités. Application à l'équation fonctionnelle de Riemann.* Note (*) de M. **Szolem Mandelbrojt**, transmise par M. Paul Montel.

Soit $\Lambda = \{\lambda_n\}$, $L = \{l_n\}$ deux suites positives, croissantes, régulières : $\operatorname{Inf} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h_\lambda > 0$, $\operatorname{Inf} (l_{n+1} - l_n) = h_l > 0$. Supposons que les séries $f(s) = \sum_{\lambda \in \Lambda} a_\lambda e^{-\lambda s}$, $\varphi(s) = \sum_{l \in L} b_l e^{-ls}$ possèdent, chacune, une abscisse de convergence finie, que nous supposerons égale à zéro (ce qui n'est pas une restriction). D étant un domaine contenant le demi-plan $\sigma > 0 (s = \sigma + it)$, nous dirons que $\sum a_\lambda e^{-\lambda s}$ peut être prolongé directement uniformément dans D, s'il existe une fonction holomorphe, uniforme dans D, égale à $f(s)$ dans $\sigma > 0$; ce prolongement sera également désigné par f. E étant un ensemble fermé dans le plan, $\varepsilon > 0$, on désignera par E^ε la réunion des disques de centre $s \in E$ et de rayon ε. $A + B$ est l'ensemble de tous les $\alpha + \beta$ avec $\alpha \in A$, $\beta \in B$. Si CE contient le demi-plan $\sigma > 0$ (CE est le complémentaire de E), nous désignerons par $E^\star$ l'ensemble complémentaire du plus grand domaine appartenant à CE contenant le demi-plan $\sigma > 0$. D étant défini comme plus haut, S étant défini par $S = CD$, $A(t)$ $(t > 0)$ étant une fonction positive croissante, on dira que $f(s)$ est d'ordre $A(t)$ dans D si, dans tout CS^ε, on a $f(s) = O(A(|t|))$ uniformément par rapport à σ, borné.

Théorème 1. — *Hypothèses* : $f(s) = \sum a_\lambda e^{-\lambda s}$, $\varphi(s) = \sum b_l e^{-ls}$ *peuvent être prolongés directement uniformément respectivement dans* D_f *et* D_φ, *et dans ces domaines* f *et* φ *sont respectivement d'ordre* $A_f(t)$, $A_\varphi(t)$ (*fonctions croissantes pour* $t > 0$), $\log A_f(t)$ *étant une fonction concave, avec*

$$(1) \qquad \int^\infty \frac{\log A_f(t)}{t^2} dt < \infty, \qquad \int^\infty \frac{\log A_\varphi(t)}{t^2} dt < \infty.$$

$\{\lambda'_n\}$, $\{l'_n\}$ *sont des suites extraites respectivement de* Λ *et de* L, *et* $\{\delta_n\}$ *est une suite positive, ces suites satisfaisant aux conditions* : $|\lambda'_n - l'_n| < M < \infty$,

$$\int_{\lambda'_n \delta_n^{-1}}^\infty \log [A_f(t) A_\varphi(t)]\, t^{-2} dt = o(\delta_n)$$

$$(3) \qquad \overline{\lim_{n=\infty}} \frac{\log |a_{\lambda'_n} b_{l'_n}|}{\lambda'_n} = 0 \quad (^1).$$

Désignons par $P \subset \Lambda$ *la suite de tous les* $\lambda \in \Lambda$ *tels qu'à chacun corresponde un* $l \in L$ *avec*

$$(4) \qquad \lambda - l \in \bigcup_n \left]\lambda'_n - l'_n - \delta_n, \lambda'_n - l'_n + \delta_n\right[,$$

et soit $D^{\cdot}$ *la densité supérieure de* $P = \{p_n\}$ $[D^{\cdot} = \overline{\lim}\,(n/p_n)]$.

Conclusion : l'intersection de $(CD_f + CD_\varphi)^*$ *avec aucune demi-bande*

$$|t - t_0| \leq \pi D^{\cdot} \qquad (t_0 \text{ arbitraire}),$$
$$\sigma \geq -[10 - 3\log(h_\lambda D^{\cdot})]\,D^{\cdot}$$

n'est vide.

Cas particulier. — *Si* f *et* φ *sont bornés respectivement dans chaque* CS_f^ε $(S_f = CD_f)$, CS_φ^ε $(S_\varphi = CD_\varphi)$, *la condition* (1) *est satisfaite, et la condition* (2) *est satisfaite pour toute suite* $\{\delta_n\}$. *Dans* (4), $\{\delta_n\}$ *est alors une suite positive quelconque.*

Une application d'un cas particulier, très simple, du théorème énoncé, permet de donner quelques nouveaux renseignements sur les couples satisfaisant à une équation fonctionnelle de Riemann généralisée [pour cette équation, *voir* ([3]), ([4]) et ([5])].

Soit $\{\lambda_n\}$, $\{\mu_n\}$ deux suites positives, croissantes, tendant vers l'infini, $\{a_n\}$ et $\{b_n\}$ deux suites complexes, et δ un nombre positif. On dit que le couple $\left(\sum a_n \lambda_n^{-s}, \sum b_n \mu_n^{-s}\right)$ satisfait à l'équation fonctionnelle de Riemann généralisée, d'indice δ, si 1° $\varphi_1(s) = \sum a_n \lambda_n^{-s}$, $\varphi_2(s) = \sum b_n \mu_n^{-s}$ convergent absolument pour σ assez grand; 2° il existe un $\chi(s) \neq 0$, homolorphe à distance finie hors d'un compact K, et $\lim\limits_{|t|=\infty} \log|\chi(\sigma + it)|/t = 0$ uniformément par rapport à σ quant σ parcourt un intervalle borné, avec $\chi(s) = \pi^{-s/2}\Gamma(s/2)\,\varphi_1(s)$ pour σ assez grand, $\chi(s) = \pi^{-(\delta-s)/2}\Gamma((\delta-s)/2)\,\varphi_2(\delta-s)$ pour $-\sigma$ assez grand [*voir* ([5]); dans ([3]) et ([4]) la définition est un peu moins générale].

Théorème 2. — *Soit* $\{\lambda_n\}$, $\{l_n\}$, $\{\mu_n\}$, $\{m_n\}$ *quatre suites positives, croissantes, régulières,* $\{a_n\}$, $\{\alpha_n\}$, $\{\beta_n\}$, $\{b_n\}$ *quatre suites complexes, et supposons que chacun des couples* $\left(\sum \alpha_n \lambda_n^{-s}, \sum \beta_n \mu_n^{-s}\right)$, $\left(\sum a_n l_n^{-s}, \sum b_n m_n^{-s}\right)$ *satisfasse à l'équation fonctionnelle de Riemann généralisée avec* δ *égal à* 1 *ou à* 3. *Si aucune des quantités* λ_n, l_n, $\lambda_n \pm l_k$ *ne pénètre dans un intervalle* $[a, b]$ $(a > 0)$ *tout intervalle ouvert* I *où pénètre une différence* $\mu_n - m_k$ *contient une infinité de telles différences et,* P *désignant l'ensemble de tous les* μ_n *auxquels correspond un* m_k *avec* $\mu_n - m_k \in I$, *la densité supérieure de la suite* P *est supérieure à* $b - a$. *Si, de plus* $b > h_1^{-1}$, *la densité inférieure* $D_{\cdot}$ *de* P *est positive* [*si* $P = \{p_n\}$, $D_{\cdot} = \underline{\lim}\,(n/p_n)$] [*on a déjà* $D_{\cdot} > 0$, *si* $b > D^{\cdot} = \overline{\lim}\,(n/p_n)$]

La démonstration du théorème 2 est basée sur le théorème 1, sur un théorème de Pólya concernant les séries dont le domaine d'existence est nécessairement simplement connexe [*voir* ([2]), p. 178], ainsi que sur la formule

de Bochner-Chandrassekharan généralisant celle de Hamburger [*voir* (3)]. En prenant dans le théorème 2 comme second couple $\left(\sum 1/n^s, \sum 1/n^s\right)$, on obtient le corollaire suivant :

COROLLAIRE DU THÉORÈME 2. — *Soit* $\{\lambda_n\}$, $\{\mu_n\}$ *deux suites positives, croissantes, régulières, et supposons que* $\left(\sum a_n \lambda_n^{-s}, \sum b_n \mu_n^{-s}\right)$ *satisfasse à une équation fonctionnelle de Riemann généralisée avec* $\delta = 1$ *ou* $\delta = 3$. *Si un intervalle* $[a, b] \subset]0, 1[$ *ne contient aucun* λ_n, *ni la partie fractionnaire d'aucun* λ_n, *quel que soit le voisinage de la partie fractionnaire d'un* μ_n, *l'ensemble* P *de tous les* μ_n *dont partie fractionnaire pénètre dans ce voisinage est de densité inférieure positive et de densité supérieure* $> b - a$.

Quelques idées utilisées dans la démonstration du théorème 1 sont à rapprocher de celles utilisées dans (6) et (7).

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) On a de toute façon

$$\overline{\lim} \frac{\log |a_\lambda|}{\lambda} = \overline{\lim} \frac{\log |b_l|}{l} = 0.$$

(2) V. BERNSTEIN, *Séries de Dirichlet*, Gauthier-Villars, Paris, 1933.
(3) BOCHNER et CHANDRASSEKHARAN, *Ann. Math.*, 63, 1956, p. 336-359.
(4) CHANDRASSEKHARAN et MANDELBROJT, *Ann. Math.*, 66, 1957, p. 286-296.
(5) KAHANE et MANDELBROJT, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 75, 1958, p. 57-80.
(6) V. S. MANDELBROJT, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 71, 1954, p. 301-320.
(7) S. AGMON, *J. Anal. math.*, 1, IIe partie, 1951, p. 232-243.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur la nommabilité d'êtres mathématiques.* Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étudie ici la nommabilité des êtres mathématiques dans une hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$. La notion d'hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ joue un rôle central dans cette discussion.

10. Nous discutons maintenant la nommabilité d'êtres mathématiques dans une hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, où $\mathfrak{S}$ et $\mathfrak{S}_0$ sont les domaines fondamentaux de fonctionnelles telles que $\mathfrak{S}_0 \subseteq \mathfrak{S}$ [1].

Pour cela, nous utiliserons les hyper-polynomes dans $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$. Étant données les variables $x_k (k = 1, 2, \ldots, p)$ sur $\mathfrak{S}$, nous définirons les hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ par rapport aux x_k inductivement comme suit : 1° Chaque élément de $\mathfrak{S}_0$ et les variables $x_k (k = 1, 2, \ldots, p)$ sont des hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$; 2° Si F et G sont des hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, la somme $F + G$, la différence $F - G$, le produit FG et le produit intérieur (F, G) sont aussi des hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Alors, étant donné un tel hyper-polynome F, on peut définir une suite finie

$$(1) \qquad F_1, \quad F_2, \quad \ldots, \quad F_N$$

d'hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ tels que : 1° F_1 est un élément de $\mathfrak{S}_0$ ou bien une des x_l ; 2° $F_k (k > 1)$ est un élément de $\mathfrak{S}_0$ ou bien une des x_l ou bien $F_i + F_j$ ou bien $F_i - F_j$ ou bien $F_i F_j$ ou bien (F_i, F_j), où $i < k$ et $j < k$; 3° $F \equiv F_N$. Nous appelons cette suite une *suite générique* de F.

11. Puis, pour définir les valeurs d'un hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, nous considérons son domaine de régularité. Quand un hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est *régulier* en un point $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$, on peut définir sa *valeur* $F(a_1, a_2, \ldots, a_p)$ en ce point, et sa régularité est définie en se servant d'une suite générique (1) de F, comme suit : 1° Si F_k est un élément a de $\mathfrak{S}_0$ (ou bien x_j), F_k est régulier en $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ et l'on a $F_k(a_1, a_2, \ldots, a_p) = a$ (ou bien a_j) ; 2° Supposons que $F_k \equiv F_i \pm F_j$ (ou bien $F_i F_j$). Alors, si l'on a (i) F_i et F_j sont réguliers en $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ et (ii) $\rho(F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p)) = \rho(F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p))$, F_k est aussi régulier en ce point et l'on a

$$F_k(a_1, a_2, \ldots, a_p) = F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p) \pm F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p)$$

[ou bien $F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p)\, F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p)$] ; 3° Supposons que $F_k \equiv F_i F_j$ ou bien $F_j F_i$. Alors, si l'on a (i), F_i et F_j sont réguliers en $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ et (ii) $\rho(F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p)) = 0$, F_k est régulier en ce point et l'on a

$$F_k(a_1, a_2, \ldots, a_p) = F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p) F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p) ;$$

4° Supposons que $F_k \equiv (F_i, F_j)$. Alors, si l'on a (i) F_i et F_j sont réguliers en $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ et (ii) $\rho(F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p)) < \rho(F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p))$, F_k est aussi régulier en ce point et l'on a

$$F_k(a_1, a_2, \ldots, a_p) = (F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p), F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p)).$$

Dès lors, l'ensemble de tous les points $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ en lesquels $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est régulier, est appelé le *domaine régulier* de $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$.

12. Soient $F_k (k = 1, 2)$ deux hyper-polynomes $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ par rapport aux variables $x_k (k = 1, 2, \ldots, p)$. Alors, si F_2 est régulier en tout point $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$, en lequel F_1 est régulier, et $F_2(a_1, a_2, \ldots, a_p) = F_1(a_1, a_2, \ldots, a_p)$, on dit que F_2 est une *extension* de F_1 ou bien que F_1 est une *contraction* de F_2 et l'on désigne ce fait par $F_1 \subseteqq F_2$ ou bien $F_2 \supseteqq F_1$. Si l'on a $F_1 \subseteqq F_2$ et $F_2 \subseteqq F_1$ en même temps, on dit que $F_k (k = 1, 2)$ sont *égaux* et l'on désigne ce fait par $F_1 = F_2$.

En outre, si toutes les valeurs d'un hyper-polynome $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ sont entières, on dit qu'il est *entier*.

13. Pour un hyper-polynome $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H}) F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ qui est entier, on désigne par $\mathfrak{M} F$ l'ensemble de tous les points $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ tels qu'on ait $F(a_1, a_2, \ldots, a_p) = 0$. Alors, d'après la définition, on a

$$\mathfrak{M} F \subseteqq \mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p).$$

Or, les *ensembles élémentaires* $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ contenus dans $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ sont définis inductivement comme suit : 1° Pour un hyper-polynome $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H}) F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ qui est entier, $\mathfrak{M} F$ est élémentaire $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$; 2° Pour deux ensembles élémentaires $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ A et B, la somme $A \cup B$, le produit $A \cap B$ et $A \cap CB$ sont aussi élémentaires $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

14. Comme nous avons fait dans les analyses relatives, nous pouvons définir les ensembles en effectuant la projection et la complémentation sur les ensembles élémentaires $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$. Ce sont les *ensembles nommables* $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ *de points* dans l'hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

Pour préciser cette définition, nous considérons la projection. Soit E un sous-ensemble de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p, y_1, y_2, \ldots, y_q)$. Alors, la *projection* de E sur $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est l'ensemble de tous les points $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ tels qu'il existe un point $\langle b_1, b_2, \ldots, b_q \rangle$ de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(y_1, y_2, \ldots, y_q)$ tel qu'on ait $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p, b_1, b_2, \ldots, b_q \rangle \in E$ et elle est désignée par $P(\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p), E)$ ou bien PE. Or, s'il existe un élément α de $\rho(\mathfrak{H})$ tel que $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p, b_1, b_2, \ldots, b_q \rangle \in E$ entraîne $\rho(b_k) < \alpha (k = 1, 2, \ldots, q)$, PE est désignée par $P^{(\alpha)} E$ et appelée la *projection* de *type* α de E.

15. Alors, étant donné un ensemble E élémentaire $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$, on peut définir les ensembles $P^{(\alpha_1)} C P^{(\alpha_2)} C \ldots C P^{(\alpha_n)} E$ et $C P^{(\alpha_1)} C P^{(\alpha_2)} \ldots C P^{(\alpha_n)} E$.

Si l'on a $\alpha = \max(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$, on dit qu'ils sont *nommables* $(P^{(\alpha)}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$. De même, on peut définir les *ensembles nommables* $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ ou bien $(P^{(\alpha)}{}_n, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ ou bien $(P^{(\alpha)n}_n, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ (2).

16. Considérons maintenant la nommabilité des fonctionnelles. Les fonctionnelles élémentaires $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ sont définies inductivement comme suit : 1° Une fonctionnelle définie sur un ensemble élémentaire $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ et dont l'image géométrique est élémentaire $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$, est aussi élémentaire $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$; 2° Pour deux fonctionnelles élémentaires $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H}) F(x_1, x_2, \ldots, x_p, y)$ et $G(z_1, z_2, \ldots, z_q)$, où y est une variable sur $R^{(0)}$, la fonctionnelle

composée $F(x_1, x_2, \ldots, x_p, G(z_1, z_2, \ldots, z_q))$ est aussi élémentaire $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

Alors, on peut définir les fonctionnelles nommables $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ en effectuant les opérations *bor. sup.* et *bor. inf.* sur les fonctionnelles élémentaires $(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ (³).

17. Dès lors, parallèlement à la définition des ensembles nommables $(P^\alpha, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$, on peut définir les *fonctionnelles nommables* $(P^\alpha, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

De même que nous avons discuté la relation entre les ensembles nommables $(E, \mathfrak{K}_0)$ et les fonctions nommables $(E, \mathfrak{K}_0)$ dans une analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{K}_0, \mathfrak{K})$ (⁴), nous pouvons considérer la relation entre les ensembles nommables $(P^\alpha, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ et les fonctions nommables $(P^\alpha, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$.

18. Parallèlement aux perfections relatives des domaines relatifs de nombres réels, on peut définir les perfections relatives des composants d'un domaine fondamental $\mathfrak{H}$.

Étant donnés les types α et β de $\rho(\mathfrak{H})$, nous désignons par $\pi_\beta^\alpha \mathfrak{H}$ un domaine fondamental $\hat{\mathfrak{H}}$ tel que 1° $\rho(\hat{\mathfrak{H}})$ est l'ensemble de types ξ tels que $\xi \leqq \alpha$; 2° $\hat{\mathfrak{R}}^\xi = \mathfrak{R}^\xi$, où $\xi < \alpha$, et $\hat{\mathfrak{R}}^\alpha$ est l'ensemble de toutes les fonctionnelles nommables $(P^\beta, \mathfrak{H}_0, \mathfrak{H})$ et définies sur $\mathfrak{H}^\alpha$, et posons $\pi_\beta^\alpha \mathfrak{R}^\alpha = \hat{\mathfrak{R}}^\alpha$. D'où, si l'on identifie un élément a de $\mathfrak{R}^\alpha$ et la fonctionnelle (x, a), on a $\mathfrak{R}^\alpha \subseteqq \pi_\beta^\alpha \mathfrak{R}^\alpha$. De plus, on a $\pi_\beta^\alpha \pi_\beta^\alpha \mathfrak{R}^\alpha = \pi_\beta^\alpha \mathfrak{R}^\alpha$, si $\beta < \alpha$, et $\supseteqq \pi_\beta^\alpha \mathfrak{R}^\alpha$, si $\beta = \alpha$. Par suite, si l'on a $\pi_\beta^\alpha \mathfrak{R}^\alpha = \mathfrak{R}^\alpha$, on appelle $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ un *continu relatif* du type α par rapport à β.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3711.

(²) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2940.

(³) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3099.

(⁴) *Jap. J. Math.*, 28, 1958.

(*Mathematical Institute Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japon.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Mesure, au moyen d'ondes ultrasonores polarisées, des variations des constantes élastiques dans les solides soumis à des contraintes.* Note (*) de M. **René Lucas** et Mme **Suzanne Pauthier-Camier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1.1. Il a été montré précédemment [1] par des mesures précises des vitesses de propagation des ondes ultrasonores *longitudinales* qu'on pouvait mettre aisément en évidence une variation de certaines constantes élastiques des matériaux en fonction des contraintes appliquées à ces matériaux.

1.2. La méthode ici utilisée est basée sur l'emploi d'ondes ultrasonores *transversales* convenablement polarisées [2]. Cette méthode, beaucoup plus sensible que la précédente et applicable à tous les matériaux, permet de mettre en évidence l'anisotropie mécanique des solides, même lorsque les contraintes qui leur sont appliquées restent de faible intensité.

1.3. Les expériences sont effectuées sur des échantillons parallélépipédiques de section carrée (25 × 25 mm) et d'environ 200 mm de longueur. La contrainte uniaxiale de compression est appliquée au moyen d'une machine Amsler de 10 t, sur une section de 120 × 25 mm².

1.4. Les ondes transversales sont générées par un quartz coupe y collé à l'échantillon et d'axe électrique soigneusement repéré. Le diamètre du quartz est de 20 mm et sa fréquence fondamentale de 2,4 Mc.

1.5. Le quartz émetteur est excité par des impulsions à 2,4 Mc de fréquence porteuse et d'une durée de 3 à 10 μs.

1.6. A l'autre extrémité de l'échantillon, un détecteur transmet le signal reçu à un oscillographe cathodique, par l'intermédiaire d'un amplificateur convenablement adapté.

2.1. *Description de la méthode* (*fig.* 1). — Si l'on suppose l'échantillon (initialement isotrope), soumis à des contraintes σ_x de compression, normalement au plan YOZ, une anisotropie élastique va apparaître [1] d'axes principaux OX, OY, OZ.

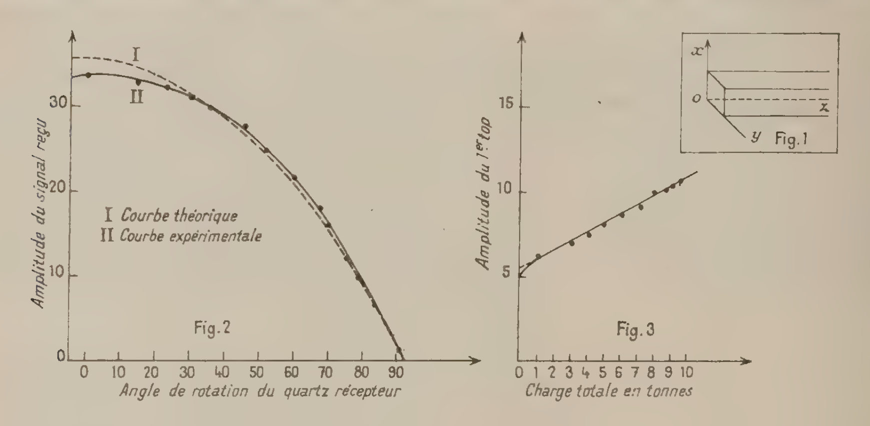
Si le quartz émetteur a son axe électrique dirigé suivant la direction OX, on va provoquer dans le matériau une contrainte $\tau_{ZX} = C_{44}\,\gamma_{ZX}$ qui engendrera une propagation d'ondes transversales à la vitesse $V'_T = \sqrt{C_{44}/\rho}$, $C_{44} = \mu + k_{44}\sigma_x$. Si, par contre, la direction de polarisation de l'émetteur est dirigée suivant Oy, on provoquera une contrainte $\tau_{ZY} = C_{66}\,\gamma_{ZY}$ et la vitesse des ondes transversales sera $V''_T = \sqrt{C_{66}/\rho}$ avec $C_{66} = \mu + k_{66}\sigma_x$; C_{ij}, constantes élastiques du matériau soumis à la contrainte principale σ_x; k_{ij}, coefficient du terme correctif à apporter aux constantes de Lamé λ et μ du solide isotrope.

Si l'on oriente la vibration rectiligne initiale à 45° des directions principales OX, OY, on observera à la sortie de la pièce, une vibration elliptique; le déphasage créé par l'anisotropie mécanique sera

$$\Phi = 2\pi NZ\left(\frac{1}{V'_T} - \frac{1}{V''_T}\right) = 2\pi NZ\frac{\Delta V}{V_T^2},$$

où N est la fréquence d'excitation du quartz émetteur, Z la longueur parcourue dans le milieu rendu anisotrope, V'_T et V''_T, les vitesses de propagation des vibrations polarisées suivant X et Y. V_T, vitesse de propagation des ondes de cisaillement dans le milieu non déformé $V_T = \sqrt{\mu/\rho}$.

2.2. *Méthodes de détection.* — *a.* On peut utiliser un quartz de coupe Y collé à l'extrémité de l'échantillon de telle manière que son axe électrique



soit croisé ou parallèle à la direction de vibration du quartz émetteur. Le signal détecté est amplifié, puis relié aux plaques d'un oscillographe cathodique dont le balayage est déclenché par le générateur d'impulsions.

La variation d'amplitude du top reçu sera $V = V_0 + V_1 \sin(\Phi/2)$ ou $V = V_0 + V_1 \cos(\Phi/2)$, suivant que les axes électriques des quartz sont croisées ou parallèles. V_0, tension détectée, polariseur et analyseur croisés représente l'effet dû aux ondes dépolarisées au cours du trajet. V_1 défini par $V = V_0 + V_1$, tension maximale obtenue lorsque les deux quartz ont leurs axes parallèles.

b. On peut interposer une lame $\Lambda/4$ acoustique entre l'échantillon et le quartz récepteur. La réalisation et l'utilisation d'une telle lame exigent certaines précautions. L'impédance acoustique de la lame $\Lambda/4$ doit être la plus voisine possible de celle du matériau étudié, et cela d'autant plus que l'épaisseur de cette lame est petite.

Pour des expériences dans le verre et le magnésium, nous avons obtenu de bonnes conditions avec une lame de fluorine taillée dans le plan (110), d'épaisseur $e = [U'_T U''_T/4(U'_T - U''_T)N]$; U'_T et U''_T étant les deux vitesses de propagation des ondes transversales polarisées, l'une perpendiculai-

rement au plan (001) et l'autre au plan (110). Expérimentalement, nous opérons alors comme en optique, par une méthode du type Sénarmont.

Au fur et à mesure que la contrainte s'exerce, on tourne le quartz analyseur placé derrière la lame de fluorine pour maintenir minimale l'amplitude du top sur l'oscillographe cathodique. L'angle de rotation de l'analyseur, α, est relié au déphasage par la relation $\alpha = \Phi/2$.

3. *Résultats expérimentaux sur éprouvette de verre optiquement isotrope.* — Il convient de contrôler tout d'abord : *a.* l'isotropie initiale de l'échantillon; *b.* la qualité et reproductibilité des contacts entre le quartz et l'échantillon; *c.* l'influence sur les résultats théoriques des dimensions de l'éprouvette et du transducteur.

Une bonne vérification peut être obtenue en enregistrant les amplitudes successives du premier top de réception lorsqu'on tourne de 5 en 5° le quartz analyseur par rapport au polariseur. Dans les échantillons de verre que nous avons étudiés, nous vérifions que la courbe obtenue diffère de moins de 10 % de la sinusoïde théorique (*fig.* 2). Cette expérience permet de plus de déterminer les termes V_0 et V_1.

Dans une première série d'expériences, nous obtenions d'après les valeurs numériques de l'étalonnage, $V = 1{,}6 \sin(\Phi/2) + 0{,}03$. Puis la charge est appliquée progressivement. La contrainte maximale imposée est de 2,9 kg/mm². Les variations d'amplitude du premier top de réception en fonction de la contrainte sont représentées sur la figure 3. En reportant la valeur de l'amplitude maximale dans l'expression ci-dessus on trouve : $0{,}086 - 0{,}03 = 1{,}6 \sin(\Phi/2)$, d'où $\Phi \neq 4°$.

Une autre série de mesures donnait l'expression $V = 1{,}3 \sin(\Phi/2) + 0{,}02$. La charge maximale appliquée sur la même section que précédemment correspondait à une contrainte de $\sigma_x = 2{,}14$ kg/mm². La tension lue sur l'oscillographe était de 0,06 V. D'où $\Phi = 3°28'$.

La variation de vitesse détectée ici est de $\Delta V/V = 1/7\,500$. Disposant d'une méthode aussi sensible de détection de l'anisotropie, on peut espérer définir avec précision le degré d'approximation de la théorie de l'élasticité des petites déformations dans les solides.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(¹) S. PAUTHIER-CAMIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1473.

(²) R. W. BENSON et V. J. RAELSON, *Product. Engineering*, juillet 1959.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la quantification de la super-énergie du champ de gravitation.* Note de M. **Alphonse Capella**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans le cadre de l'approximation linéaire, on quantifie la super-énergie du champ de gravitation définie à partir du tenseur de Bel. La super-énergie du graviton w en résulte liée à sa fréquence par la formule $w = \hbar\nu^3/c^2$.

1. Soit V_4 la variété riemannienne de la Relativité générale de métrique $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$. Supposons V_4 portée par un espace-temps minkowskien, qui sera rapporté à des repères orthonormés, et que le champ de gravitation est faible, les $g_{\alpha\beta}$ admettant les expressions

$$g_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta} + \sqrt{k}\, h_{\alpha\beta},$$

où $\sqrt{k}$ (k, constante de la gravitation) est l'infiniment petit principal.

La super-énergie $W(\vec{u})$ du champ de gravitation, relative à une direction de temps $\vec{u}$, est définie par intégration du tenseur de Bel [1] $T^{\alpha\beta,\gamma\delta}$ sur l'espace associé à $\vec{u}$:

$$(1.1)\quad W(\vec{u}) = \int d\sigma_\alpha\, T^{\alpha\beta\gamma\delta} u_\beta u_\gamma u_\delta$$
$$= \int d\sigma_\alpha \left\{ \left[\frac{1}{2}\left(H^{\alpha\rho.\gamma\sigma} H^{\beta}{}_{\rho.}{}^{\delta}{}_{\sigma} + H^{\alpha\rho.\delta\sigma} H^{\beta}{}_{\rho.}{}^{\gamma}{}_{\sigma}\right) - \frac{1}{16}\eta^{\alpha\beta}\eta^{\gamma\delta} H_{\lambda\mu,\nu\rho} H^{\lambda\mu,\nu\rho} \right] u_\beta u_\gamma u_\delta \right\},$$

où $d\sigma_\alpha = u_\alpha\, d\sigma$ ($d\sigma$ étant l'élément de volume de l'espace associé à la direction de temps $\vec{u}$) et $H_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ est la partie principale du tenseur de courbure. Le tenseur T étant à divergence nulle, la super-énergie est une constante de mouvement.

$H_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ peut s'écrire comme transformée de Fourier sur le cône isotrope, compte tenu des équations du champ pour le vide [2], [3]

$$(1.2)\quad H_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{AB=1}^{2} \int_{C^+} \left(a(AB, \vec{l})\, e^{i\vec{l}.\vec{x}} + a(AB, -\vec{l})\, e^{-i\vec{l}.\vec{x}} \right)$$
$$\times \left(l_\alpha n^{(A)}_\beta - l_\beta n^{(A)}_\alpha\right)\left(l_\gamma n^{(B)}_\delta - l_\delta n^{(B)}_\gamma\right) d\Omega(\vec{l}),$$

où C^+ est la nappe positive du cône isotrope C, $d\Omega(\vec{l})$ son élément de volume invariant, $\vec{l}$ un vecteur isotrope, $\vec{n}$ deux vecteurs du 3-plan tangent à C le long de $\vec{l}$ normaux entre eux et à $\vec{l}$, et $a(AB, \vec{l})$ des scalaires. Par substitution de (1.2) dans (1.1) il vient, après un calcul direct,

$$(1.3)\quad W(\vec{u}) = \frac{1}{2} \sum_{AB=1}^{2} \int_{C^+} (l^\alpha u_\alpha)^3 \left[a(AB, \vec{l})\, a(AB, -\vec{l}) \right.$$
$$\left. + a(AB, -\vec{l})\, a(AB, \vec{l}) \right] d\Omega(\vec{l}).$$

En procédant à la quantification du champ, les $a(AB, \vec{l})$ et $a(AB, -\vec{l})$ sont remplacés par des opérateurs de l'espace de Hilbert, qui vérifient les relations de commutation pour $\vec{l}, \vec{l'} \in C^+$:

$$[a^*(AB, \vec{l}), a(AB, \vec{l'})] = (\delta_{AC}\delta_{BD} + \delta_{AD}\delta_{CB} - \delta_{AB}\delta_{CD})\,\delta_\Omega(\vec{l}, \vec{l'}), \tag{1.4}$$

les autres crochets étant tous nuls. Ici $\delta_\Omega(\vec{l}, \vec{l'})$ est la mesure de Dirac relative à l'élément de volume invariant du cône isotrope et le symbole * désigne le passage à l'opérateur adjoint. D'après l'hermiticité de H on voit sur la formule (1.2) que $a(AB, -\vec{l}) = a^*(AB, \vec{l})$ [5]. Les crochets (1.4) conduisent à des relations de commutation pour les potentiels h et le champ H compatibles avec les équations du champ [2], [3].

D'après (1.4) il vient pour (1.3) écrit en termes de produits normaux d'opérateurs

$$W(\vec{u}) = \sum_{AB=1}^{2} \int_{C^+} (l^\alpha u_\alpha)^3 a(AB, \vec{l})\, a^*(AB, \vec{l})\, d\Omega(\vec{l}). \tag{1.5}$$

sur cette expression le caractère défini positif de la super-énergie est manifeste. Comme il est bien connu $N(\vec{l}) = a(AB, \vec{l})\, a^*(AB, \vec{l})$ est l'opérateur nombre de particules (pour $\hbar = c = 1$). On voit donc sur la formule (1.5) que *la super-énergie w d'un graviton de fréquence $\nu = l^\alpha u_\alpha$ est $w = \nu^3$*. En rétablissant $\hbar$ et c on trouve

$$\boxed{w = \frac{\hbar\nu^3}{c^2}.} \tag{1.6}$$

Les dimensions de w sont celles d'une énergie par unité de surface, dimensions qui coïncident avec celles que trouve Bel par un calcul dimensionnel direct [4].

Nous signalons que si l'on applique la même technique à l'énergie du champ de gravitation définie par intégration du pseudo-tenseur de Møller on trouve identiquement zéro.

2. Nous voulons montrer, maintenant, la conformité de la formule (1.6) avec la théorie de la mesure, en généralisant un procédé qui est classique en électrodynamique quantique. Ce procédé est le suivant : à partir de l'expression de la densité d'énergie du champ électromagnétique

$$\mathbf{w}(\vec{u}) = \frac{1}{2}(\vec{E}^2 + \vec{H}^2) \tag{2.1}$$

et des relations de commutation du champ $F_{\alpha\beta}$, on trouve comme erreur quadratique moyenne de l'énergie totale contenue dans un élément de

volume (cube de côté δl) de l'espace associé à $\vec{u}$, compte tenu des relations d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta W(\vec{u}) \geqq \frac{c\hbar}{\delta l} \geqq \hbar\nu.$$

Ceci est d'accord avec le fait que l'énergie du photon est égale à $\hbar\nu$, l'incertitude sur l'énergie totale dans le cube devant être au moins de l'ordre de grandeur d'un quanta.

La densité de super-énergie du champ de gravitation a l'expression suivante ([1]) analogue à (2.1) :

$$\mathbf{w}(\vec{u}) = \frac{1}{2}(X_{\alpha\beta}X^{\alpha\beta} + Y_{\alpha\beta}Y^{\alpha\beta}), \tag{2.2}$$

où $X_{\alpha\beta}$ et $Y_{\alpha\beta}$ sont deux tenseurs projection d'espace, relativement à $\vec{u}$, du tenseur de courbure $H_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ et de son tenseur adjoint respectivement. A partir de (2.2) et des relations de commutation des $H_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ qui se déduisent de (1.2) et (1.4) on trouve, compte tenu des relations de Heisenberg :

$$\Delta W(\vec{u}) \geqq \frac{\hbar}{c\,(\delta l)^3} \geqq \frac{\hbar\nu^3}{c^2} \quad (^6)$$

qui est bien d'accord avec (1.6).

3. Si, conformément à (1.6), on définit, en Relativité générale, la super-énergie d'un graviton relative à $\vec{u}$ par

$$w(\vec{u}) = (l^\alpha u_\alpha)^3 \qquad (\hbar = c = 1),$$

$\vec{l}$, étant un champ de vecteurs isotropes tangents aux géodésiques isotropes de la métrique, trajectoires du graviton, on trouve un effet Döppler total de fréquence qui est le même que pour le photon (l'effet Döppler gravitationnel étant aussi le même) et un effet Döppler de super-énergie égal au cube de celui du photon.

Un mémoire contenant ces résultats paraîtra aux Cahiers de Physique.

(1) L. Bel, *Thèse*, Paris, 1960.

(2) A. Lichnerowicz, *Ann. di Matem.*, 1960, p. 1-98.

(3) A. Capella, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2140.

(4) L. Bel, *Ann. Inst. H. Poincaré*, Paris (sous presse).

(5) Des quatre scalaires $a(AB, \vec{l})$ deux seulement sont indépendants, car $a(12, \vec{l}) = a(21, \vec{l})$ par raison de symétrie et $a(11, \vec{l}) = -a(22, \vec{l})$ en vertu des équations d'Einstein $H_{\alpha\beta} = 0$. Grâce à ceci le signe du deuxième membre de (1.4) est tel qu'il permet d'interpréter les a et a^* comme opérateurs de création et annihilation respectivement, sans avoir recours à l'introduction d'une métrique indéfinie à la Gupta,

(6) δl apparaît ici à la puissance trois, tandis que dans la formule analogue pour le photon il apparaît à la puissance un. Ceci tient au fait que le crochet des H contient deux dérivées de plus que celui des F.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Influence de l'amortissement des quasi-particules sur les propriétés d'un supraconducteur.* Note de Mlle **Odile Betbeder-Matibet** et M. **Philippe Nozières**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous considérons un système supraconducteur uniforme, de volume Ω, décrit par l'hamiltonien

$$H = \sum_{k,s} \xi(k) a^*_{ks} a_{ks} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_1 + k_2 = k'_1 + k'_2 \\ s_1, s_2}} V(k_1, k'_1) a^*_{k_1 s_1} a^*_{k_2 s_2} a_{k'_2 s_2} a_{k'_1 s_1} + \text{Cte},$$

où l'énergie $\xi(k)$ est mesurée à partir du niveau de Fermi. Le potentiel d'interaction $V(k_1, k'_1)$ comprend un terme attractif V_{ph} provenant de l'interaction électron-phonon qui devient négligeable si $|\xi_{k_1} - \xi_{k'_1}| > K\theta_D$ (où θ_D est la température de Debye), un terme répulsif V_{coul} provenant de l'interaction de Coulomb écrantée entre électrons qui ne manifeste aucune dispersion à cette échelle.

On décrira les propriétés du système à l'aide des fonctions de Green [1] :

$$F_1(k, t) = \langle \varphi_0 | T a_{ks}(t) a^*_{ks}(0) | \varphi_0 \rangle, \qquad F_2(k, t) = \langle \varphi_0 | T a_{k\uparrow}(t) a_{k\downarrow}(0) | \varphi_0 \rangle.$$

Les transformées de Fourier $F_1(k, \omega)$ et $F_2(k, \omega)$ sont données par

$$(1) \quad \begin{cases} F_1(k, \omega) = \dfrac{\xi(k) + \omega - M_1(k, -\omega)}{D}, \qquad F_2(k, \omega) = -\dfrac{M_2(k, \omega)}{D}, \\ D = [\xi(k) + \omega - M_1(k, -\omega)]\,[\xi(k) - \omega - M_1(k, \omega)] + M_2(k, \omega)^2, \end{cases}$$

où $M_1(k, \omega)$ et $M_2(k, \omega)$ sont les opérateurs de masse du système. Le problème est de calculer M_1, et surtout M_2 qui donne la largeur ε_0 de la bande interdite du supraconducteur.

On peut représenter F_1, F_2, M_1, M_2 à l'aide des diagrammes habituels en théorie des perturbations. L'existence d'une phase condensée a pour effet de permettre le renversement du sens de propagation sur une même ligne. F_1 et F_2 sont donnés respectivement par les diagrammes 1*a* et 1*b*. M_1 et M_2 correspondent à des noyaux irréductibles ayant respectivement une entrée et une sortie, ou deux entrées (*fig.* 1 *c* et 1 *d*). Le nombre de lignes internes dont le sens se renverse est pair pour M_1, impair pour M_2.

Supposons ε_0 petit. Une ligne interne comporte un facteur $F_2(k', \omega')$ qui n'est important que lorsque k' est au voisinage immédiat de la surface de Fermi ($|k' - k_f| v_f \sim \varepsilon_0$). La contribution dominante provient des diagrammes ayant le nombre minimum de lignes « retournées », soit 0 pour M_1 et 1 pour M_2. M_1 est alors égal à sa valeur pour un gaz normal; quant à M_2, il satisfait l'équation graphique de la figure 1 *e*. Γ est l'opérateur

d'interaction pour un gaz normal, F_2 l'unique propagateur « retourné », donné par (1). Il vient ainsi

$$\text{(2)}\qquad M_2(k,\omega)=\frac{i}{2\pi\Omega}\sum_{k'}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\Gamma(k\omega,k'\omega')M_2(k',\omega')\,d\omega'}{G^{-1}(k',\omega')\,G^{-1}(k',-\omega')+M_2(k',\omega')^2},$$

où $G(k,\omega)=(\xi_k-\omega-M_1)^{-1}$ est le propagateur d'un gaz normal. L'équation intégrale non linéaire (2) détermine M_2, donc ε_0.

Bardeen et Bogoliubov font à ce stade deux approximations :

$$(a)\quad \Gamma(k\omega,k'\omega')=V(k,k').\qquad (b)\quad M_1(k,\omega)=0;$$

$M_2=\Delta(\xi)$ ne dépend alors que de k et satisfait l'équation

$$\text{(3)}\qquad \Delta(\xi)=-\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{V(\xi,\xi')\,n(\xi')\,\Delta(\xi')\,d\xi'}{\sqrt{\xi'^2+\Delta(\xi')^2}}\qquad \text{où}\quad n(\xi)=\frac{1}{2\pi^2}k^2\frac{d|k|}{d\xi}.$$

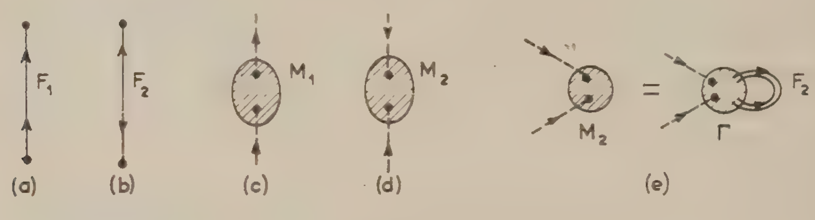


Fig. 1

Solution de Bogoliubov [2]. — On prend pour V_{ph} et V_{coul} deux potentiels séparables en marche d'escalier, tels que

$$n(\xi')V_{ph}(\xi,\xi')=-\rho\quad \text{pour } |\xi| \text{ et } |\xi'|<\tilde{\omega},$$
$$n(\xi')V_{coul}(\xi,\xi')=\rho_c\quad \text{pour } |\xi| \text{ et } |\xi'|<\tilde{E}_f,$$

où $\tilde{\omega}\sim k\theta_D$ et $\tilde{E}_f\sim E_f$ = énergie de Fermi. $\varepsilon_0=\Delta(0)$ est donné par

$$\text{Log}\left(\frac{2\tilde{\omega}}{\varepsilon_0}\right)=\frac{1}{\rho-\dfrac{\rho_c}{1+\rho_c\,\text{Log}\left(\dfrac{\tilde{E}_f}{\tilde{\omega}}\right)}}.$$

et le critère de supraconductivité s'écrit

$$\rho-\frac{\rho_c}{1+\rho_c\,\text{Log}\left(\dfrac{\tilde{E}_f}{\tilde{\omega}}\right)}>0.$$

Solution de Bardeen [3]. — Arguant du fait que les quasi-particules éloignées de la surface de Fermi ne participent pas à l'état supraconducteur à cause de leur durée de vie finie, on coupe V_{coul} au même endroit que V_{ph} (remplaçant $\tilde{E}_f$ par $\tilde{\omega}$). Il vient $\text{Log}(2\tilde{\omega}/\varepsilon_0)=1/(\rho-\rho_c)$.

Le critère de supraconductivité de Bardeen est donc $\rho-\rho_c>0$.

Pour résoudre ce dilemme, nous prenons pour $G(k,\omega)$ une expression plus réaliste que celle de Bardeen et Bogoliubov, tenant compte de l'amor-

tissement des quasi-particules. Nous conservons l'hypothèse simplificatrice *a*. Considérons le développement de Lehmann [1] :

(4) $$G(k, \omega) = \int_0^{+\infty} d\omega' \left[\frac{A_+(k, \omega')}{\omega' - \omega - i\eta} - \frac{A_-(k, \omega')}{\omega' + \omega - i\eta} \right] \qquad (\eta = +0).$$

Les relations de commutation imposent la condition

(5) $$\int_0^{+\infty} [A_+(k, \omega') + A_-(k, \omega')]\, d\omega' = 1.$$

Pour que G (k, ω) ait un pôle comportant une partie imaginaire γ_k non nulle, on peut prendre pour A_+ et A_- des formes de Lorentz :

(6) $$A_+(k, \omega) = \frac{\gamma_k}{\pi[(\omega - \xi_k)^2 + \gamma_k^2]}, \qquad A_-(k, \omega) = \frac{\gamma_k}{\pi[(\omega + \xi_k)^2 + \gamma_k^2]}$$

(5) est bien vérifié. Il vient alors [4] :

(7) $$G(k, \omega) = (\xi_k \mp i\gamma_k - \omega)^{-1} \quad \text{selon que } \omega \text{ est} > 0 \text{ ou} < 0.$$

En tenant compte de (*a*) et de (6), (2) s'écrit

(8) $$\Delta(\xi) = \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V(\xi, \xi')\, n(\xi')\, \Delta(\xi')}{\sqrt{\xi'^2 + \Delta(\xi')^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{\xi'^2 + \Delta(\xi')^2}}{\gamma(\xi')}\, d\xi'.$$

En pratique l'arctg reste très voisin de $\pi/2$ tant que $|\xi'| < E_f$. On retrouve essentiellement le résultat de Bogoliubov.

L'amortissement des quasi-particules n'a donc aucun effet important sur les propriétés supraconductrices du gaz. Ceci semble physiquement assez naturel. En effet, l'état supraconducteur résulte de la résonance d'une paire d'électrons (ou de trous) entre un grand nombre de configurations possibles. La plupart du temps, les paires condensées restent au voisinage du niveau de Fermi : lorsqu'une paire s'aventure dans un état d'énergie $E_f + \xi_k$, elle y reste un temps de l'ordre de $1/\xi_k$. Pour que cet état contribue à la résonance, il suffit qu'il « vive » un temps $1/\gamma_k > 1/\xi_k$: on retrouve qualitativement le résultat (8).

(¹) PH. NOZIÈRES, *Le problème à N corps*, cours polycopié (3e cycle de Physique des Solides, Paris).

(²) N. N. BOGOLIUBOV, V. V. TOLMACHEV et D. V. SHIRKOV, *A new method in the theory of superconductivity*, 1958.

(³) J. BARDEEN, L. N. COOPER et J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 162.

(⁴) On peut donner à G (k, ω) une forme plus générale que (7) en prenant pour A_+ et A_- la somme de deux pics de la forme (6). L'un correspond physiquement à l'excitation élémentaire (ξ_k, γ_k), l'autre, beaucoup plus large, donne à G une partie incohérente et un résidu $\alpha \neq 1$ au pôle (ξ_k, γ_k). (8) doit être remplacé par

$$\Delta(\xi) = \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha^2 V(\xi, \xi')\, n(\xi')\, \Delta(\xi')}{\sqrt{\xi'^2 + \alpha^2 \Delta(\xi')^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{\xi'^2 + \alpha^2 \Delta(\xi')^2}}{\gamma(\xi')}\, d\xi'.$$

(Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la représentation pentadimensionnelle des particules de spin* 2, 1 *et* 0. Note de Mlle **Sylvie Lederer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un principe variationnel fournit dans un espace euclidien à cinq dimensions, des équations formellement identiques aux équations quadridimensionnelles de la particule de spin 2, qu'on en déduit effectivement (¹). L'approximation linéaire des équations de la théorie de Jordan-Thiry permet d'interpréter le champ de tenseurs symétriques introduit.

1.*a*. Soit γ_{MN} (M, N = 1, ..., 5) le tenseur métrique de la variété riemannienne pentadimensionnelle V'_5, dans un système de coordonnées adaptées ($x^4 = ct$). On suppose V'_5 portée par une variété minkowskienne V_5, de métrique η_{MN} (— — — + —); on pose

$$(1_5) \qquad \gamma_{MN} = \eta_{MN} + k_{MN},$$

où k_{MN} est un tenseur de V_5, supposé petit. On a ainsi $\partial_5 k_{MN} = 0$ et $k_{MN} = k_{NM}$. En choisissant dans V'_5 des coordonnées isothermes, on a la condition approchée

$$(2_5) \qquad \partial^M k_{MN} - \frac{1}{2}\partial_N k = 0 \qquad (k \equiv \eta^{MN} k_{MN})$$

et les parties principales des tenseurs de courbure et de Ricci sont respectivement :

$$(3_5) \qquad H_{MN\,PQ} \equiv -\frac{1}{2}\overline{\sum} \partial_{MP} k_{NQ} \qquad \left(\overline{\sum_{MPNQ}} \equiv 4 \bigwedge_{MN} \bigwedge_{PQ}\right) \quad \text{et} \quad -\frac{1}{2}\partial^N \partial_N k_{MP}.$$

On adopte l'équation d'Einstein approchée avec terme de masse

$$(4_5) \qquad \partial^N \partial_N k_{MP} + \mu^2 k_{MP} = 0 \qquad (\mu^2 \neq 0).$$

b. Le potentiel et le champ électromagnétiques, définis dans V'_5 par

$$\varphi_\mu = \frac{\gamma_{5\mu}}{\gamma_{55}} \quad (\mu, \nu = 1, \ldots, 4), \qquad \varphi_{\mu\nu} = \partial_\mu \varphi_\nu - \partial_\nu \varphi_\mu$$

s'écrivent, en première approximation

$$(5) \qquad \varphi_\mu = -k_{5\mu}, \qquad \varphi_{\mu\nu} = -(\partial_\mu k_{5\nu} - \partial_\nu k_{5\mu}).$$

(2_5) et (4_5) contiennent respectivement la condition de Lorentz et l'équation de Maxwell approchées

$$(6) \qquad \partial^\mu k_{5\mu} = 0, \qquad \partial^\nu \partial_\nu k_{5\mu} + \mu^2 k_{5\mu} = 0.$$

c. L'espace-temps riemannien V'_4 a pour métrique

$$g_{\mu\nu} = \sqrt{|\gamma_{55}|}\left(\gamma_{\mu\nu} - \frac{\gamma_{\mu 5}\gamma_{5\nu}}{\gamma_{55}}\right)$$

et, à l'approximation faite

$$(1_4) \qquad g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + h_{\mu\nu} \qquad \text{où} \quad h_{\mu\nu} = k_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\eta_{\mu\nu}k_{55}.$$

Les relations (2_5), (3_5), (4_5) entraînent dans l'espace-temps minkowskien V_4, des relations (2_4), (3_4), (4_4) analogues, écrites avec le tenseur $h_{\mu\nu}$ et des indices grecs.

2. *a.* On considère d'autre part, dans V_5, un champ de tenseurs symétriques Φ_{AB}, auquel on associe le champ $\Phi_{[MN]P} = -(\partial_M \Phi_{NP} - \partial_N \Phi_{MP})$, et tel que $\partial_5 \Phi_{AB} = 0$. Le principe variationnel :

$$\delta \int (\eta^{AM}\eta^{BN}\eta^{PQ}\Phi_{[AB]P}\Phi_{[MN]Q} - 2\mu^2\eta^{AM}\eta^{BN}\Phi_{AB}\Phi_{MN})\, d\tau = 0$$

pour des variations $\delta\Phi_{AB}$ nulles aux limites du domaine d'intégration, se traduit par $\partial^B \Phi_{[BA]M} = \mu^2 \Phi_{AM}$. On a donc le système (en posant la troisième équation)

$$S^{(5)}\begin{cases} \partial_M \Phi_{PQ} - \partial_P \Phi_{MQ} = -\Phi_{[MP]Q}, \\ \partial^P \Phi_{[PM]N} = \mu^2 \Phi_{MN}, \\ \partial_P \Phi_{[QM]N} - \partial_N \Phi_{[QM]P} = \Phi_{([PN][QM])}. \end{cases}$$

b. Ces équations ont été proposées, par une autre voie, par G. Petiau [2], qui adopte la condition $\Phi^{(0)} \equiv \eta^{MN}\Phi_{MN} = 0$. On n'introduira pas ici cette restriction : en effet, si l'on pose

$$\Phi_{MN} = \frac{1}{4}\left(\eta_{MN}\Phi^{(0)} + \frac{1}{\mu^2}\partial_{MN}\Phi^{(0)}\right) + \Phi^{(2)}_{MN},$$

on constate que la trace se sépare, et l'on obtient deux systèmes irréductibles, avec $\eta^{MN}\Phi^{(2)}_{MN} = 0$:

$$S_0^{(5)}\begin{cases} \partial_M \Phi^{(0)} = -\Phi^{(0)}_M, \\ \partial^M \Phi^{(0)}_M = \mu^2 \Phi^{(0)}, \\ \partial_M \Phi^{(0)}_P = \partial_P \Phi^{(0)}_M = \Phi^{(0)}_{MP}; \end{cases} \qquad S_2^{(5)}\begin{cases} \partial_M \Phi^{(2)}_{PQ} - \partial_P \Phi^{(2)}_{MQ} = -\Phi^{(2)}_{[MP]Q}, \\ \partial^P \Phi^{(2)}_{[PM]N} = \mu^2 \Phi^{(2)}_{MN}, \\ \partial_P \Phi^{(2)}_{[QM]N} - \partial_N \Phi^{(2)}_{[QM]P} = \Phi^{(2)}_{([PN][QM])}, \end{cases}$$

c. *a* étant un paramètre arbitraire, si l'on pose [3]

$$(7_5) \qquad k_{MN} \equiv \Phi_{MN} + \frac{a}{\mu^2}\partial_{MN}\Phi^{(0)} - \frac{1+a}{3}\eta_{MN}\Phi^{(0)},$$

on peut écrire $S^{(5)}$ sous la forme

$$S^{(5')}\begin{cases} \partial_M k_{NQ} - \partial_N k_{MQ} = -\Phi_{[MN]Q} - \frac{1+a}{3}(\eta_{NQ}\partial_M\Phi^{(0)} - \eta_{MQ}\partial_N\Phi^{(0)}), \\ (8_5) \quad \partial^M k_{MN} - \frac{1}{2}\partial_N k = 0, \\ (9_5) \quad \partial^M\partial_M k_{NQ} + \mu^2 k_{NQ} = 0, \\ (10_5) \quad -\overline{\sum}\partial_{PQ}k_{NM} = \Phi_{([PN][QM])} + \frac{1+a}{3}\overline{\sum}\eta_{MN}\partial_{PQ}\Phi^{(0)}. \end{cases}$$

d. On constate que les équations $S_0^{(5)}$ et $S_2^{(5)}$ sont formellement identiques à celles des particules de spin 0 et 2 dans V_4, et que le système $S^{(5)}$ dont elles sont issues, s'interprète en rapprochant (7_5), (8_5), (9_5), (10_5) de (1_5), (2_5), (4_5), (3_5).

3.*a.* Dans V_4, α étant un paramètre, on définit encore le tenseur

$$\Psi_{\mu\nu} = \Phi_{\mu\nu} + \frac{a-\alpha}{1+3\alpha}\left(\eta_{\mu\nu}\Phi^{(0)} + \frac{1}{\mu^2}\partial_{\mu\nu}\Phi^{(0)}\right) - \frac{\alpha}{1+3\alpha}\left(\eta_{\mu\nu}\Phi_{55} + \frac{1}{\mu^2}\partial_{\mu\nu}\Phi_{55}\right).$$

On peut alors écrire un système $S^{(4)}$ identique à $S^{(5)}$, où Φ est remplacé par Ψ, et où tous les indices sont grecs. Comme $S^{(5)}$ précédemment, $S^{(4)}$ se sépare en deux systèmes, $S_0^{(4)}$ et $S_2^{(4)}$, dont l'un ne contient que $\Psi^{(0)} \equiv \eta^{\mu\nu}\Psi_{\mu\nu}$, et l'autre un tenseur $\Psi^{(2)}_{\mu\nu}$ de trace nulle.

b. On déduit aussi de $S^{(5)}$ le système suivant (où l'on peut remplacer $\Phi_{\mu 5}$ par $k_{\mu 5}$) :

$$S_1^{(4)} \left| \begin{array}{ll} (11) \left\{ \begin{array}{l} \partial_\mu \Phi_{\nu 5} - \partial_\nu \Phi_{\mu 5} = -\Phi_{[\mu\nu]5}, \\ \partial_\mu \Phi_{5\nu} = -\Phi_{[\mu 5]\nu}; \end{array} \right. & \\ (12) \left\{ \begin{array}{l} \partial^\nu \Phi_{[\nu\mu]5} = \mu^2 \Phi_{\mu 5} \\ \partial_\rho \Phi_{[\mu\nu]5} = \Phi_{([\rho 5][\mu\nu])}. \end{array} \right. & (\text{d'où } \partial^\mu \Phi_{\mu 5} = 0), \end{array} \right.$$

c. Enfin, si l'on pose

$$(7_4) \qquad h_{\mu\nu} \equiv \Psi_{\mu\nu} + \frac{\alpha}{\mu^2}\partial_{\mu\nu}\Psi^{(0)} - \frac{1+\alpha}{2}\eta_{\mu\nu}\Psi^{(0)},$$

$S^{(4)}$ donne un système $S^{(4)}$ analogue à $S^{(5)}$, k étant remplacé par h, les indices latins par des indices grecs.

4. On constate finalement que $S^{(5)}$ entraîne effectivement les équations $S_2^{(4)}$, $S_1^{(4)}$, $S_0^{(4)}$, des particules de spin 2, 1, 0 dans un espace minkowskien V_4; que ces équations peuvent être interprétées, en rapprochant (7_4), (8_4), (9_4), (10_4), (11), (12), de (1_4), (2_4), (4_4), (3_4), (5), (6), comme le résultat de la retranscription à l'approximation quasi minkowskienne, d'une théorie pentadimensionnelle à 15 variables de champ.

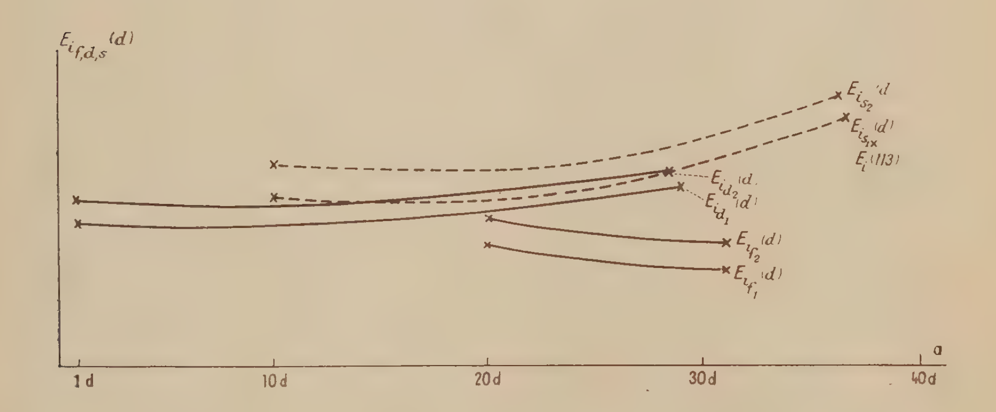
(1) M.-A. TONNELAT, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 158.

(2) G. PETIAU, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 1126.

(3) La forme (7_5) est la forme la plus générale qui vérifie (8_5); en prenant $a = -1$, on aurait la généralisation à V_5 du cas ordinairement considéré dans V_4.

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Première énergie d'ionisation des éléments de la matière caractérisés par leurs électrons f, d, s des couches internes* (3 à 7). Note (*) de Mlle **Rose Aynard**, présentée par M. Louis de Broglie.

En appliquant ici la même méthode que j'ai utilisée lors de ma Note précédente concernant les éléments de la matière caractérisés par leurs électrons *s* et *p* des couches externes (1 à 7) (1), je considère les courbes que j'avais établies antérieurement et relatives aux rayons des éléments de la matière en fonction de leurs électrons *f*, *d*, *s* des couches internes (3 à 7) (2). Ces courbes obtenues étaient d'allure parabolique. Étant donné mes considérations précédentes, je dois obtenir également pour les énergies d'ionisation de ces mêmes éléments, des courbes d'allure parabolique mais de courbure opposée par le sommet.



En prenant pour abscisses les couches des électrons *d* (début du remplissage ou saturation) auxquelles je fais correspondre chaque série d'éléments croissants, soit par leurs électrons *f*, *d* ou *s* des couches internes, j'obtiens trois sortes de courbes d'allure parabolique mais de courbures différentes selon les trois cas des éléments croissants en fonction de leurs électrons *f*, *d* ou *s* des couches internes de 3 à 7.

En ajustant les valeurs des constantes de ces fonctions, soit

$$E_{i f,d,s}(d) = A + B(d - C)^2$$

sur les données expérimentales (Landolt, 1950), tout en ne considérant qu'une valeur moyenne commune pour les numéros atomiques dont les énergies d'ionisation ont des valeurs très voisines, ceci pour simplifier le

calcul des fonctions et le tracé des courbes, j'obtiens les fonctions et courbes suivantes, en électrons-volts :

$$E_{if_1}(d) = 27\ \frac{\sqrt{4}}{10} + \frac{(d-35)^2}{167,2}\ \text{eV},$$

$$E_{if_2}(d) = 27\ \frac{\sqrt[2]{4}}{10} + \frac{(d-35)^2}{174,1}\ \text{eV};$$

$$E_{id_1}(d) = 27\ \frac{\text{Le } 4}{10} + \frac{(d-8,63)^2}{263}\ \text{eV},$$

$$E_{id_2}(d) = 27\ \frac{\text{Le } 11}{10} + \frac{(d-8,66)^2}{286}\ \text{eV};$$

$$E_{is_1}(d) = 27\ \frac{\sqrt[3]{21}}{10} + \frac{(d-15,78)^2}{111,1}\ \text{eV},$$

$$E_{is_2}(d) = 27\ \frac{\sqrt[2]{11}}{10} + \frac{(d-17,2)^2}{110}\ \text{eV}.$$

Tableau I.

Z.	$d\nearrow$ couche.	d.	$E_{id_1}(d)$.	E_i (moy. exp.).	Z.	$d\nearrow$ couche.	d.	$E_{id_2}(d)$.	E_i (moy. exp.).
21 à 24....	3	1	6,7	6,7	25 à 28...	3	1	7,7	7,7
39 à 42....	4	11	6,5	6,5	43 à 46...	4	11	7,5	7,5
71 à 74....	5	29	8,05	8,05	75 à 78...	5	29	8,9	8,9

Z.	$s\nearrow$ couche.	d.	$E_{is_1}(d)$.	E_i (moy. exp.).	Z.	$s\nearrow$ couche.	d.	$E_{is_2}(d)$.	E_i (moy. exp.).
29.......	4	10	7,75	7,72	30......	4	10	9,40	9,39
47.......	5	20	7,60	7,58	48......	5	20	9,00	8,99
79.......	6	30	9,27	9,23	80......	6	30	10,40	10,4
111.......	7	36	11,12	–	112......	7	36	12,14	–

Z.	$f\nearrow$ couche.	d.	$E_{if_1}(d)$.	E_i (moy. exp.).	Z.	$f\nearrow$ couche.	d.	$E_{if_2}(d)$.	E_i (moy. exp.).
57 à 64....	4	20	5,6	5,6	65 à 70..	4	20	6,7	6,6
90 à 96....	5	31	4,35	4,?	97 à 102...	5	31	5,5	–

Remarque. — Comme pour les fonctions paramétrées $E_i(s, p)$ de ma Note précédente, on peut écrire les fonctions $E_{if,s,d}(d)$ des couches internes sous la forme

$$E_{if,s,d}(d) = R_i\,\frac{A}{10} + B(d-C)^2\ \text{eV}$$

avec

$$R_i = 27\ \text{eV} = \frac{me^4}{h^2};$$

$R_i = 27$ eV est la constante d'ionisation pour tous les éléments de la matière du n° 1 au n° atomique 113.

On obtient la valeur de l'énergie d'ionisation du n° 113 à l'intersection de la moyenne des courbes $E_{is}(d)$ et $E_{id}(d)$ et $d = 37$, soit

$$E_i(37)\ (\text{n}^\circ\ 113) = 10{,}5 \text{ environ eV.}$$

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3568.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2804.

CALORIMÉTRIE. — *Mesure des chaleurs spécifiques vraies au microcalorimètre.* Note (*) de MM. **Édouard Calvet** et **Nicolas Tikhomiroff**, présentée par M. Georges Champetier.

On chauffe (ou refroidit) la cellule-laboratoire du microcalorimètre par effet Peltier. C'est un excellent moyen de rendre la température uniforme dans cette cellule et cela permet d'évaluer correctement sa température rapportée à celle du bloc calorimétrique. D'autre part la quantité de chaleur emmagasinée par l'échantillon peut être évaluée avec précision.

La détermination d'une chaleur spécifique c nécessite la mesure d'une quantité de chaleur q et de la variation de température correspondante

(1) $$q = mc\theta,$$

m, masse du corps considéré.

Le microcalorimètre permet d'évaluer aisément, et avec précision, par simple intégration du thermogramme enregistré, de petites quantités de chaleur q, mais plus difficilement la variation de température θ. La connaissance de celle-ci suppose à chaque instant, l'uniformité des températures dans la cellule, ce qui n'a pas lieu dans nos microcalorimètres, où l'agitation n'est pas assurée. Il a donc fallu trouver le moyen d'uniformiser la température sans agitation.

A. *Emploi de l'effet Peltier en régime permanent pour réaliser l'uniformité des températures dans tout le volume limité par les soudures internes des thermocouples.* — Nous avons profité de l'existence des deux piles thermoélectriques qui relient les enceintes interne et externe de nos éléments microcalorimétriques. Ces deux piles thermoélectriques ont leurs soudures équiréparties autour de l'enceinte interne. Dans ces conditions, le cylindre constitué par l'ensemble des soudures internes est à une température uniforme lorsque l'une des deux piles reçoit l'effet Peltier.

En régime permanent, tout l'intérieur de cette enveloppe cylindrique des soudures est à température uniforme. Ceci parce que les thermocouples entourent la cellule de manière quasi totale (sauf la base supérieure fermée par un bouchon isolant thermique) et qu'aucun flux de chaleur ne pénètre dans la cellule en régime permanent. La température d'équilibre obtenue avec un même effet Peltier est indépendante de la nature et de la masse du contenu de la cellule. On choisira les deux régimes permanents correspondant à un effet Peltier nul et à un effet Peltier connu et constant pour définir la variation de température θ.

B. *L'emploi de l'effet Peltier en régime permanent permet aussi d'uniformiser très sensiblement la température de l'espace compris entre les soudures externes et le bloc métallique contenant les éléments calorimétriques.* — Lorsque le régime permanent est établi, toute la quantité de chaleur produite par effet Peltier au niveau de l'enceinte interne est conduite vers l'enceinte

externe et, au niveau des soudures externes où se produit le même effet thermique mais de signe contraire, les deux effets s'annulent et aucun flux ne sort de l'élément calorimétrique. En réalité, l'effet Peltier est accompagné d'un effet Joule; celui-ci devient négligeable si l'intensité du courant Peltier est très faible (de l'ordre de 100 à 500 μA).

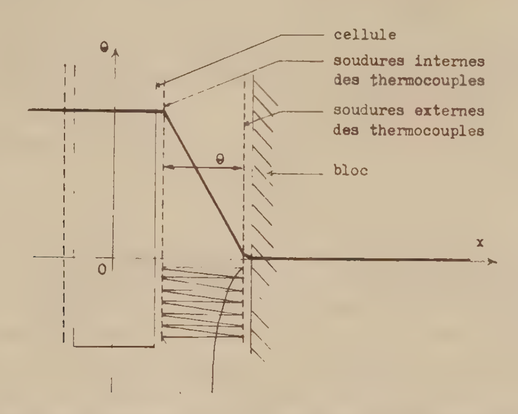


Fig. 1. — Répartition des températures à l'intérieur d'un élément microcalorimétrique par rapport à celle du bloc calorimétrique pris comme zéro.

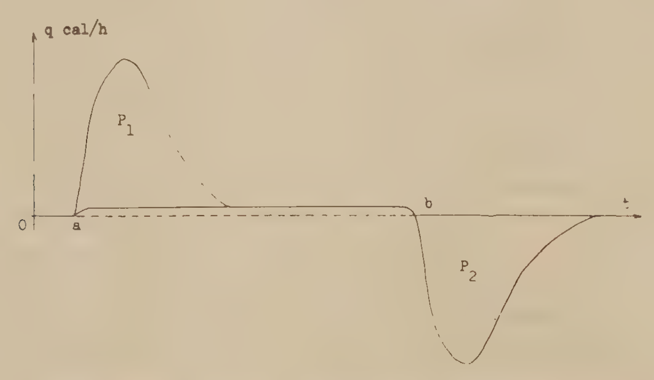


Fig. 2. — Thermogramme relatif à l'établissement simultané (et à la rupture) d'un même effet Peltier dans les deux éléments microcalorimétriques jumelés; l'un contenant l'échantillon et l'autre vide.

Mesure de la différence de température θ entre l'échantillon et le bloc métallique. — On peut mesurer θ de deux façons :

1° *Emploi d'un corps étalon.* — Lorsqu'on introduit un corps quelconque de masse m et de chaleur spécifique c dans la cellule laboratoire de capacité calorifique γ, la quantité de chaleur q nécessaire pour faire varier la température de l'ensemble de θ est $q = mc\theta + \gamma\theta$.

Faisons varier la masse m du corps introduit dans la cellule, la valeur obtenue pour q en fonction de m sera représentée par une droite de pente $c\theta$ et d'ordonnée à l'origine $\gamma\theta$.

L'emploi d'un corps étalon, tel que l'eau, pour lequel c est connu, fournit donc θ. L'opération effectuée avec le corps étudié et avec le même effet Peltier (donc fournissant la même valeur de θ) donnera l'inconnue c.

2° *Détermination absolue de* θ. — Les considérations précédentes montrent que la différence de température θ mesurée par les thermocouples détecteurs est identique à la différence de température entre la cellule-laboratoire et le bloc métallique contenant les éléments calorimétriques, dans le seul cas d'un chauffage par effet Peltier (en négligeant l'effet Joule accompagnant l'effet Peltier).

La mesure de θ se déduit de la déviation galvanométrique Δ:

$$\Delta = \frac{n\varepsilon\theta}{R}s,$$

où n, nombre de couples; ε, pouvoir thermoélectrique; R, résistance totale du circuit; s, sensibilité du galvanomètre.

Mesure de la quantité de chaleur q emmagasinée par l'échantillon porté a une température supérieure de θ a celle du bloc. — On couple en série les piles thermoélectriques Peltier des deux éléments jumelés, les deux cellules étant vides. Si ces deux piles étaient rigoureusement identiques, le passage du courant Peltier produirait les mêmes effets thermiques dans les deux éléments jumelés et les piles thermoélectriques détectrices (toujours associées en opposition) n'indiqueraient aucune différence de température entre les cellules jumelées. Si elles ne sont pas rigoureusement identiques, il apparaît une petite déviation du zéro expérimental (*fig.* 2, portion *ab*).

Plaçons maintenant l'échantillon à étudier de masse m dans l'une des deux cellules : la production de l'effet Peltier se manifeste par l'enregistrement de la partie P_1 du thermogramme (*fig.* 2) et la suppression de cet effet Peltier par celui de la partie P_2. Les aires P_1 et P_2 sont identiques et mesurent avec une très bonne précision la quantité de chaleur q emmagasinée par l'échantillon lorsqu'il est porté à une température dépassant de θ celle du bloc.

La relation (1) donne la chaleur spécifique vraie c.

Le microcalorimètre permettant des mesures de longues durées, la méthode s'applique à la détermination des chaleurs spécifiques de substances très mauvaises conductrices de la chaleur (isolants thermiques, plastiques, etc.) qui se mettent très lentement en équilibre thermique.

(*) Séance du 12 juin 1961.

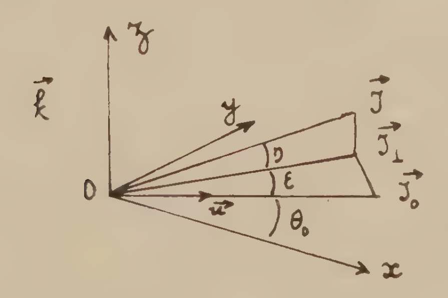
(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogénèse, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

MAGNÉTISME. — *Facteur de transmission d'une paroi de Bloch pour des ondes de spin de vecteur d'onde normal à la paroi.* Note (*) de Mlle **Françoise Boutron**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans un ferromagnétique, lorsque la densité d'énergie d'anisotropie est de la forme $E = K \sin^2 \alpha$, l'étude de la propagation des ondes de spin de faible énergie à travers une paroi de Bloch, conduit à une équation de Schrödinger à une dimension, dans laquelle figure un puits de potentiel qui a la propriété remarquable d'être complètement transparent quelle que soit l'énergie de l'onde incidente.

1. Origine physique du problème. — *Notations.* — On considère une paroi de Bloch à 180°, dans un cristal ferromagnétique infini. Le plan xOy est parallèle à la paroi, l'axe Oz lui est perpendiculaire. On suppose qu'en tout point les propriétés du milieu (traité comme un milieu continu) ne dépendent que de la variable z. En l'absence de perturbation la densité d'aimantation $\vec{\mathcal{J}}_0$ est en tout point parallèle au plan xOy. On pose $(\overrightarrow{Ox}, \vec{\mathcal{J}}_0) = \theta_0$. θ_0 varie de o à π quand on traverse la paroi dans le sens des z croissants. En présence d'une perturbation la densité d'aimantation subit une petite déflexion : $\vec{\mathcal{J}}_0 \to \vec{\mathcal{J}}$. Soient $\vec{\mathcal{J}}_\perp$ la composante de $\vec{\mathcal{J}}$ parallèle au plan xOy, $\vec{u}$ le vecteur unité de $\vec{\mathcal{J}}_0$, $\vec{k}$ celui de Oz, $\vec{v}$ tel que le trièdre $\vec{u}.\vec{v}.\vec{k}$. soit direct. On posera

$$(\vec{\mathcal{J}}_0, \vec{\mathcal{J}}_\perp) = \varepsilon \quad \text{compté positivement autour de } \vec{k},$$
$$(\vec{\mathcal{J}}_\perp, \vec{\mathcal{J}}) = \eta \quad \text{compté positivement autour de } -\vec{v},$$
$$(\overrightarrow{Ox}, \vec{\mathcal{J}}) = \alpha, \qquad \theta = \theta_0 + \varepsilon.$$



Bilan des énergies mises en jeu dans le problème. — On néglige tout amortissement. On suppose que la densité d'énergie d'anisotropie est de la forme (symétrie uniaxe)

$$E = F(\alpha) = K \sin^2 \alpha, \qquad (K \sim 10^5 \text{ C.G.S.}). \tag{1'}$$

Dans le problème interviennent également la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie associée au champ démagnétisant local

$\left(\operatorname{div} \vec{H} = -4\pi \operatorname{div} \vec{\mathcal{J}}\right)$, respectivement

$$E = A\left[\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2 + \cos^2\eta\left(\frac{\partial\eta}{\partial z}\right)^2\right] \qquad (A \sim 10^{-6}\ \text{C.G.S.}), \tag{2}$$

$$E = 2\pi\mathcal{J}^2\eta^2 \qquad (\mathcal{J} \sim 1400\ \text{C.G.S.}). \tag{3}$$

Équations de mouvement. — Écartée de sa position d'équilibre $\vec{\mathcal{J}}_0\,(\varepsilon = \eta = 0)$, de quantités ε et η infiniment petites, l'aimantation obéit aux équations

$$\frac{\partial\eta}{\partial t} = +\gamma H_\theta = +\frac{\gamma}{\mathcal{J}}\left[-\left(\frac{dF(\theta)}{d\theta}\right)_0 + 2A\frac{d^2\theta_0}{dz^2} - \varepsilon\left(\frac{d^2F(\theta)}{dz^2}\right)_0 + 2A\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial z^2}\right], \tag{4}$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} = -\gamma H_\eta = -\frac{\gamma}{\mathcal{J}}\left[-4\pi\mathcal{J}^2\eta + 2A\frac{\partial^2\eta}{\partial z^2}\right] \tag{5}$$

dans lesquelles $H_\theta\,\vec{\varphi}$ et $\vec{H}_\eta\,\vec{k}$ sont les composantes d'un champ efficace $\vec{H}$.

Les équations (4) et (5) permettent de retrouver la forme de la paroi $(\varepsilon = \eta = 0)$

$$-\left(\frac{dF(\theta)}{d\theta}\right)_0 + 2A\frac{d^2\theta_0}{dz^2} = 0, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{d\theta_0}{dz} = \frac{1}{\sqrt{A}}\sqrt{F(\theta_0)} \tag{6}$$

$$\text{soit ici} \qquad \frac{d\theta_0}{dz} = (K/A)^{1/2}\sin\theta_0, \qquad \text{d'où} \qquad \operatorname{tg}\frac{\theta_0}{2} = \exp\left[(K/A)^{1/2}z\right]. \tag{7}$$

On caractérise l'épaisseur de la paroi par la quantité

$$\delta = 4(K/A)^{-1/2} \sim 10^{-5}\ \text{cm}.$$

Équations de propagation des ondes de spin. — Considérons des ondes de spin dont le *vecteur de propagation est parallèle à* Oz. Hors de la paroi $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp i(kz - \omega t)$, $\eta = \eta_0 \exp i(kz - \omega t)$. Dans l'équation (5) nous négligerons $2A\,\partial^2\eta/\partial z^2$ devant $-4\pi\mathcal{J}^2\eta$: les équations obtenues n'auront donc de signification pour le problème physique qui nous intéresse que pour des longueurs d'onde $\lambda > 2.10^{-6}$ cm $\sim \delta/5$. Posons donc $\omega_a = 2K\gamma/\mathcal{J}$, $\omega_{ex}\,a^2 = 2A\gamma/\mathcal{J}$, $\omega_M = 4\pi\gamma\mathcal{J}$, $h^2 = K/A = 16/\delta^2$, et remarquons que, hors de la paroi, l'énergie $\hbar\omega$ d'une onde de spin de vecteur d'onde k est telle que $\omega^2 = \omega_M(\omega_a + \omega_{ex}\,a^2k^2)$ donc $k^2 = (\omega^2 - \omega_a\omega_M)/\omega_M\,\omega_{ex}\,a^2$.

Les équations (4), (5), (6), (7) conduisent à

$$\omega_M\eta = -i\omega\varepsilon, \tag{8}$$

$$-\frac{\omega^2}{\omega_M}\varepsilon = \frac{\gamma}{\mathcal{J}}\left[-\left(\frac{d^2F(\theta)}{d\theta^2}\right)_0\varepsilon + 2A\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial z^2}\right] = \left[-\omega_a\cos 2\theta_0(z) + \omega_{ex}\,a^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\varepsilon. \tag{9}$$

L'équation (9) peut encore être mise sous la forme

$$k^2\varepsilon = \left\{2h^2[\operatorname{th}^2(hz) - 1] - \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right\}\varepsilon \tag{10}$$

qui, si l'on pose $E = k^2$, en permettant à k^2 de prendre des valeurs négatives, est celle d'une équation de Schrödinger en présence du puits de potentiel

(11) $$V(z) = 2h^2[\text{th}^2(hz) - 1].$$

2. Résolution de l'équation de Schrödinger (10). — Posons $u = -th(hz)$. L'équation (10) devient une équation différentielle de Legendre :

(12) $$(1-u^2)\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u^2} - 2u\frac{\partial \varepsilon}{\partial u} + \varepsilon\left\{1(1+1) + \frac{k^2}{h^2(1-u^2)}\right\} = 0.$$

La résolution mathématique de cette équation ([1]) montre que :

1° Lorsque $k^2/h^2 \leqq 0$ les seules solutions régulières et à dérivées régulières sont obtenues pour :

a. $k^2/h^2 = -1$, $\varepsilon \propto P_1^1(u) = -(1-u^2)^{1/2}$ (état lié);

b. $k^2/h^2 = 0$, $\varepsilon \propto P_1^0(u) = u$ (premier état libre).

2° Toutes les valeurs positives de k^2/h^2 sont valeurs propres. A chacune d'elles correspondent deux fonctions propres $\mathfrak{P}_1^{\mu}$ et $\mathfrak{P}_1^{-\mu}$ (avec $\mu = i\,k/h$)

(13) $$\mathfrak{P}_1^{-\mu}(u) = \frac{1}{(\mu+1)\,\Gamma(\mu+1)}\left(\frac{1-u}{1+u}\right)^{\frac{\mu}{2}}(\mu+u).$$

(14) D'où $$\varepsilon \propto \left(\frac{\mu+u}{\mu+1}\right)\exp ikz \quad \text{(état libre)}.$$

Quand on traverse le puits de potentiel dans le sens des z croissants, u varie de $+1$ à -1. On voit que l'onde ne subit qu'un *déphasage* φ qui en posant $\chi = k/h$ s'écrit : $\varphi = \text{Arc tg}(-2\chi/(1-\chi^2))$ et varie de π à 0 quand k croît de 0 à ∞ [$\text{tg}(\varphi/2) = 1/\chi = h/k$, $\varphi = +\pi/2$ pour $k = h$]. Le puits de potentiel défini par l'équation (11) est donc parfaitement transparent quelle que soit l'énergie de l'onde incidente.

3. Application au passage des ondes de spin a travers la paroi de Bloch. — 1° *Dans l'état lié* (1 *a*) : $\varepsilon \propto \sin\theta_0(z)$, $\omega^2 = 0$.

On peut assimiler cette solution à un déplacement en bloc de la paroi.

2° *Etats libres.* — Le premier état libre (1 *b*) ($k = 0$, mode uniforme) est tel que : $\varepsilon \propto \cos\theta_0(z)$, $\omega^2 = \omega_a\omega_M$.

Pour les autres états libres :

$$\varepsilon \propto \frac{\cos\theta_0(z) + ik/(K/A)^{1/2}}{1 \quad + ik/(K/A)^{1/2}}\exp ikz \qquad \text{et} \qquad \omega^2 = \omega_A\omega_M + \omega_{ex}a^2k^2.$$

Remarquons que, dans un cristal fini, l'existence d'un champ démagnétisant macroscopique a pour effet d'augmenter appréciablement la fréquence de l'état lié et considérablement la fréquence des états libres de petit k.

(*) Séance du 6 juin 1961.

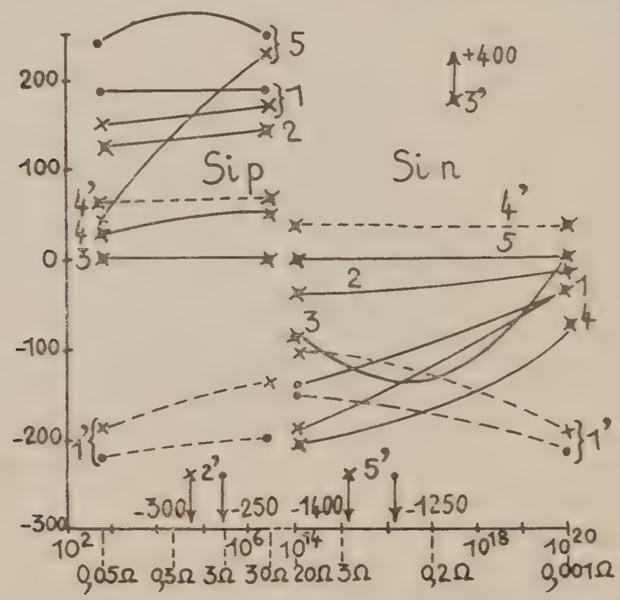
([1]) Erdelyi, Magnus, Oberhettinger et Tricomi, *Higher transcendental Functions*, 1, p. 121, 143 et 148.

Note ajoutée aux épreuves : Ce même puits de potentiel a déjà été signalé dans le cadre d'une étude sur les diélectriques par I. Kay et H. E. Moses (*J. of Applied Physics*, vol. 27, n° 12, p. 1503, déc. 1956.)

ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à l'étude potentiométrique d'une électrode de silicium.* Note (*) de M. **Georges Feuillade**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On considère l'application de la théorie exposée dans (¹). L'étude des variations de δV_0, sur Si et Pt, et de $\Delta\delta V$ permet de déceler les réactions à grand courant d'échange [formule (I)] et de préciser la nature des porteurs qui y interviennent [formule (II)]. Les résultats s'interprètent qualitativement sans faire appel à des états superficiels; néanmoins une telle détermination peut être mise à profit dans l'étude de certains processus superficiels sélectifs, comme la catalyse (⁶).

Dispositif. — Les échantillons Si sont « surdopés » par diffusion (²), nickelés (³) et soudés sur une embase Cu de même diamètre (18 mm); la face antérieure est ensuite rodée et décapée chimiquement. Ces disques sont encastrés, à l'aide de joints Kel F ou butyl, dans la paroi d'une cellule quadrangulaire en plexiglas. Une électrode Pt occupe la face opposée;



δV_0, $\Delta\delta V$ en fonction de (e^-) et de ρ (¹). --- δV_0, — $\delta\Delta V$, × N_2, ● O_2.
1-1′ : HF (0,5 *m*), $ClNH_4$ (2 *m*), pH ~ 1; 2-2′ : NaF (0,5 *m*), $ClNH_4$ (2 *m*), pH ~ 8; 3-3′ : Fe^{2+}—Fe^{3+} (0,01 *m*), SO_4H_2 (1 *m*); 5-5′ : NaOH en excès, pH > 10.
4-4′ : Fe^{2+}—Fe^{3+} (0,01 *m*), SO_4H_2 (1 *m*), HF (0,056 *m*);

un capillaire raccordé à une électrode de calomel, un agitateur magnétique et un balayage de gaz (O_2, N_2) complètent l'installation. Ces cellules sont réunies par quatre dans une étuve maintenue à 30°C; une commutation mécanique par chariot permet ainsi l'étude rapide d'une série d'électrodes. Les solutions sont aqueuses et les variations de pH sont réalisées sommairement par addition de NaOH ou SO_4H_2.

Conventions : potentiel mixte, δV_0; courant d'échange $\varphi_{0i} = kTk_i$ [1]; T, E, TE, désignent respectivement une réaction par trous, par électrons ou mixte (électrons + trous, simultanément) [1], [4]. Les flèches ↑ ou ↓ indiquent les sens de variation. En milieu aqueux, huit réactions peuvent intervenir [5]; l'écriture choisie ne correspond pas nécessairement à la cinétique réelle (stœchiométrie et nature des porteurs) et sert seulement de repère :

(I) $Si + 4F^- \rightleftharpoons SiF_4 + 4e^-,$

(II) $Si + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4H^+ + 4e^-,$

(III) $Si + 4OH^- \rightleftharpoons SiO_2 + 3H_2O + 4e^-,$

(IV) $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-,$

(V) $H \rightleftharpoons H^+ + e^-,$

(VI) $H + OH^- \rightleftharpoons H_2O + e^-,$

(VII) $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-,$

(VIII) $4OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e^-.$

Influences diverses. — 1° ph : Il se marque surtout en milieu basique. δV_0 ↓ lorsque pH ↑ : sens normal d'après les équations précédentes. Dégagement gazeux (H_2) et films blancs apparaissent progressivement, ces derniers surtout à pH ~ 8-10. δV_0 sur Pt ≫ δV_0 sur Si (à pH ~ 10, — 200 au lieu de — 1300 mV). En ce qui concerne l'effet photoélectrique, aux pH acides (1-3) : $\Delta\delta V$ ↑ pour Si *n*, ↓ pour Si *p* lorsque pH ↑ (courbe 1); aux pH basiques : $\Delta\delta V$ ↓ pour Si *n* ($\Delta\delta V = 0$ à pH > 10) (courbes 2 et 5), $\Delta\delta V$ ↑ pour Si *p* (surtout en présence de O_2) (courbe 5).

2° O_2 : O_2 rend δV_0 plus positif (réversible). Cette influence est faible aux pH acides (+ 10 mV), surtout en présence des ions fer. Aux pH basiques, fortes variations (+ 100 mV) (aussi bien sur Pt que sur Si). Mêmes dispositions relatives pour $\Delta\delta V$: aux pH acides, $\Delta\delta V$ ↑ faiblement avec O_2 pour Si *p*, ↓ pour Si *n* (courbe 1); aux pH basiques, $\Delta\delta V$ ↑ considérablement pour Si *p*, ? pour Si *n* (courbe 5).

3° *Agitation :* elle rend δV_0 plus positif. Cette influence est importante aux pH > 10, en présence de O_2, sur Si *p* et, à un moindre degré, aux bas pH, en l'absence de O_2; elle semble liée à la dispersion des gaz (O_2, H_2) en solution.

4° *Ions* F^- : très actifs aux faibles concentrations (< 0,05 *m*). ΔV_0 ↓ lorsque (F^-) ↑ : sens normal d'après (I); $\Delta\delta V_0$ ↑ avec (F^-), symétriquement pour Si *n* et Si *p*; forte action dans ce sens sur les systèmes « dissymétriques » (IV) et (VII) (courbes 3-4 et 2-5). Pour (HF) ~ 0,5-2 *m*, les variations sont plus faibles (dissociation incomplète de HF ou adsorption).

5° SiO_2-$SiF_6^=$: pas de variation de δV_0 et $\Delta\delta V$ lorsque ($SiF_6^=$) passe de 0 à 0,12 *m*, en milieu fluorhydrique.

6° Fe^{2+}-Fe^{3+} *équimolaire* (0,01 *m*) : le système ne manifeste son potentiel standard [+ 470/calomel [5]] qu'aux pH acides et en l'absence de HF; dans ces conditions, $\Delta\delta V = 0$ pour Si *p* alors que Si *n* présente de fortes

valeurs (courbe 3). L'addition de HF rend la courbe symétrique alors que NaOH inverse la forme primitive (courbes 4 et 5).

7° *Temps :* quelques jours après l'immersion et, principalement dans les milieux à pH 7-9, non fluorhydriques, δV_0 varie et $\Delta\delta V \downarrow$, le système devenant progressivement insensible aux facteurs extérieurs (agitation, O_2).

Interprétation et conclusion. — 1° L'allure générale des courbes $\Delta\delta V$ montre qu'en plus d'une saturation de l'effet photoélectrique, il doit exister en solution des systèmes d'impuretés « parasites » à majoritaires qui s'imposent à partir d'une résistivité assez basse ([1]), à moins que les systèmes principaux à minoritaires ne comportent eux-mêmes toujours un faible transfert indépendant de majoritaires.

2° L'étude comparative des courbes montre que les réactions (VII) et (VIII) sont des E. En milieu basique, la réaction (III) [probablement un TE, d'après ([4])] se trouve masquée par les réactions (VI) et (VIII) à fort courant d'échange, l'électrode étant alors assimilable à une électrode à gaz (O_2, H_2), bien que la corrosion soit intense dans ce domaine de pH. La différence avec Pt dans la valeur de δV_0 peut s'expliquer par l'adsorption sélective et l'activité catalytique des surfaces. En milieu acide, les faibles variations de δV_0 et $\Delta\delta V$ font supposer que (II) et (V) sont strictement adsorbés, (II) [comme (III)] étant un TE et (V) un E dont le $\varphi_0 \downarrow$ lorsque pH $\uparrow$ ([4]); toutefois l'interprétation est assez confuse car les φ_0 sont faibles et la cinétique instable (voir *infra*). Par contre, les systèmes (I) et (IV), respectivement TE et T, ont un effet important en milieu acide et neutre bien que (I) soit aussi en phase adsorbée. Par les variations de δV_0 et $\Delta\delta V$ que provoque leur addition, de tels systèmes pourraient donc permettre d'évaluer le φ_0 et la nature des porteurs dans certains processus superficiels non encore connus ([6]).

3° Cette méthode permet, en outre, de suivre l'évolution de l'électrode dans le temps et de déceler des changements de cinétique ou des passivations dues à des résistances de transfert qui abaissent les φ_0. En raison d'une corrosion appréciable jointe à la dissolution lente du film SiO_2, une telle passivation s'établit plus rapidement à pH $\sim$ 7-9 : $\delta V_0 \uparrow$ et $\Delta\delta V \downarrow$ par blocage des systèmes principaux à minoritaires. En milieu fluorhydrique, une étude annexe nous a par ailleurs montré que la vitesse de dissolution de SiO_2 dépend non seulement des ions fluor, mais aussi des ions « de conductibilité », les cathions étant particulièrement efficaces dans l'ordre : $NH_4^+ > H^+ > K^+ > Li^+ > Na^+$.

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) G. Feuillade, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1288.
([2]) G. Feuillade, *J. Chim. phys.*, 1959, p. 593-608 et 1960, p. 228-247.
([3]) M. V. Sullivan et J. H. Eigler, *J. Electrochem. Soc.*, avril 1957, p. 226.
([4]) J. F. Dewald, in *Semiconductors*, Reinhold Publ., 1959, p. 727.
([5]) Latimer, *Oxidation potentials.*
([6]) Th. Wolkenstein, *Mécanisme électronique de la catalyse*, Masson, Paris, 1961.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur la réalisation d'une machine acyclique à balais liquides.* Note (*) de MM. **Robert Bonnefille** et **Jean Poulain**, présentée par M. Georges Darrieus.

Description d'une petite machine homopolaire à contacts par métaux liquides utilisant un alliage de mercure et d'indium caractérisé par une faible chute de tension de passage.

Introduction. — Les sources d'énergie thermoélectrique ou thermionique [1], actuellement en plein développement, peuvent fournir sous une tension de l'ordre du volt des intensités de plusieurs milliers d'ampères. Les machines hétéropolaires à collecteur sont incapables d'utiliser cette énergie dans des conditions normales de rendement et d'encombrement; il semble au contraire que les machines homopolaires ou acycliques se prêtent beaucoup mieux à ce genre d'utilisation.

Le principe des machines homopolaires est connu depuis longtemps; en 1831, Faraday constate la déviation d'un galvanomètre branché entre l'axe et la périphérie d'un aimant cylindrique tournant autour de son axe. En 1912, Lamme [2] construit aux U. S. A. une génératrice de 2 000 kW destinée à la soudure des pipe-lines; plus près de nous, en 1937, Poirson [3] expose une dynamo d'électrolyse 12 V, 50 000 A.

Les avantages de ces machines résident dans la simplicité et l'économie de leur construction, l'absence de toutes pertes par hystérésis et par courants de Foucault. Cependant, bien que simplifiés par l'absence de toute commutation certains problèmes afférents aux balais solides subsistent : chute de tension au contact, vitesse périphérique limitée, usure.

L'utilisation de balais en métal ou alliage liquide adoptée par Watt aux U. S. A. (mercure) [4], par d'Albon en Roumanie (eutectique Na-K) [5], par le C. E. A. en France (eutectique Na-K) [6], à conduit seulement à des réalisations à axe de rotation vertical.

On se propose, dans ce qui suit, d'exposer le principe et de décrire la réalisation d'une machine « compacte » du type homopolaire, à balais liquides et à axe horizontal, susceptible d'un bon rendement et d'une exploitation normale.

Principe de la machine. — Un rotor massif R, en acier doux, tourne autour de son axe à la vitesse N à l'intérieur d'un stator S, également en acier doux, entièrement de révolution autour de cet axe (*fig.* 1). Les lignes de force du champ d'induction, issues du pôle annulaire $\mathcal{N}$, pénètrent radialement dans le rotor, en sortent par les faces latérales et se ferment dans la carcasse du stator.

La force électromotrice induite a pour valeur

$$E = N\Phi.$$

Φ étant le total des flux coupés par une génératrice du rotor entre les points où l'on recueille le courant.

Le stator de la machine, composé de deux parties symétriques accolées suivant un plan radial perpendiculaire à l'axe, constitue une enceinte étanche grâce aux joints tournants placés sur les sorties de l'arbre et à la rondelle large qui isole électriquement les deux moitiés du stator. Chacune

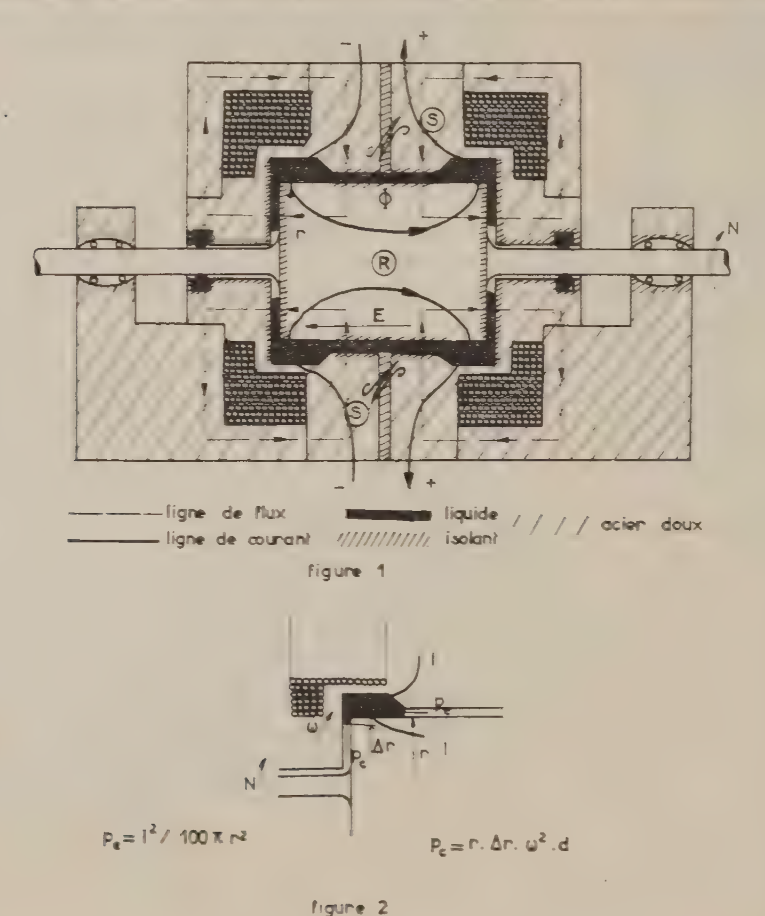


figure 1

figure 2

de ces parties, qui constitue une borne de la machine, comporte une bobine d'excitation et un palier isolé de l'arbre.

Toutes les surfaces en regard du stator et du rotor, sauf celles où l'on recueille le courant, sont tapissées d'une pellicule isolante. Le liquide conducteur est alors introduit entre le stator et le rotor, et suivant le degré de remplissage on maintient tout ou partie du liquide dans l'entrefer des surfaces conductrices.

Remplissage total. — Le liquide appliqué par la pression centrifuge sur les surfaces périphériques en regard du stator et du rotor, établit le contact

électrique entre les surfaces conductrices. Le courant de shuntage, qui parcourt le cylindre de liquide suivant ses génératrices, correspond uniquement à l'entraînement de ce dernier à une vitesse voisine de celle du rotor : l'intensité de ce courant est donc relativement faible.

Remplissage partiel. — On introduit un volume de liquide légèrement supérieur au volume des entrefers sous les contacts (*fig.* 2). Les deux anneaux ainsi constitués sont maintenus en place grâce aux deux pressions antagonistes, l'une électromagnétique p_e, l'autre centrifuge p_c, dont les valeurs, en u. e. m. C. G. S., sont

$$P_e = \frac{I^2}{100\,\pi r^2}, \qquad p_c = r\,\Delta r\,\omega^2 d,$$

avec d, densité du liquide ; ω, vitesse de rotation moyenne du liquide, $\omega = \pi N$.

CARACTÉRISTIQUES TECHNOLOGIQUES ET RÉSULTATS D'ESSAIS. — Le liquide conducteur utilisé est un alliage de mercure et d'indium dont les propriétés, comparées à celles du mercure et de l'eutectique Na-K, sont les suivantes :

Liquide.	Densité.	Résistivité (μΩ.cm).	Chute de tension sur acier (mV/A/cm²).	Remarques.
Hg....................	13,6	100	1	Inoxydable, attaque les métaux qu'il mouille
Eutectique Na — K.....	0,87	50	1 à 10	Dangereux pour une utilisation industrielle
Hg — In................	9,5	30	0,1	Légèrement oxydable

Le rotor de [illegible] cm de diamètre et 6 cm de longueur, tourne à [illegible] 000 t/mn dans un flux de 10^6 Mx.

L'ensemble pèse [illegible] kg et produit 3 000 A sous [illegible] V avec une densité sous les balais de 120 A/cm² ; la pression électromagnétique est de [illegible] baries et il suffit pour l'équilibrer d'un excédent de liquide $\Delta r = 0,1$ mm.

La résistance du circuit statorique massif est négligeable, de sorte que la chute de tension, localisée aux balais, est environ 10^{-4} V/A/cm², soit 0,012 V pour la densité de courant admissible.

Le prototype, actuellement utilisé en génératrice, est destiné à fonctionner en moteur.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) P. AIGRAIN, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 8e série, 1, 1960, p. 441.

(2) B. G. LAMME, *Trans. Amer. I. E. E.*, 1912, p. 1811.

(3) POIRSON, *Bull. R. G. E.*, 1938, p. 608.

(4) D. A. WATT, *P. I. E. E.*, part. A, 1958, p. 233.

(5) G. D'ALBON, *B. I. P. de l'Université d'Iassi* (2), 1956, p. 255.

(6) B. SCHWAB, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 8e série, 1, 1960, p. 407.

(*Chaire d'Électrotechnique de la Faculté des Sciences de Paris, au Laboratoire Central des Industries Électriques, Fontenay-aux-Roses.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *La création des pointes thermiques multiples par le rayonnement.* Note (*) de MM. **Aretin Corciovei** et **Dan Grecu**, transmise par M. Horia Hulubei.

La distribution des atomes déplacés dans un métal, sous l'action des rayonnements corpusculaires, constitue un problème complexe. Chaque atome primaire déplacé par le rayonnement incident peut, à son tour, produire un secondaire et le processus continue jusqu'à ce que l'énergie des atomes qui se déplacent tombe au-dessous d'un seuil d'énergie ε_d, de valeur 25 eV approximativement. A partir de ce moment, l'énergie des atomes déplacés sera transmise aux vibrations thermiques du métal. Le nombre total des atomes déplacés par l'atome primaire d'énergie E_p s'obtient, d'après Snyder [1], en divisant E_p par $2\varepsilon_d$.

La petite région autour d'un atome final déplacé, chauffée à une température qui dépasse, en général, la température de fusion du métal, s'appelle pointe thermique simple. L'existence d'une température élevée peut produire des modifications de la structure du réseau, qui peuvent amener la modification des propriétés physiques du métal.

La distribution des pointes thermiques simples est déterminée par la distribution des atomes finaux déplacés. Cette distribution dépend essentiellement du libre parcours moyen λ, des atomes qui se déplacent. λ est une fonction de l'énergie E de l'atome et dépend aussi de la nature du métal. La valeur de λ, pour des énergies inférieures à 10 000 eV, est, selon certains auteurs, presque égale à la distance interatomique r_0 [2] et, selon d'autres auteurs, environ 10 fois plus grande [3].

Dans le premier cas chaque atome déplacé sera un voisin de l'atome incident; par conséquent, un déplacement multiple se produit, constitué par une région centrale presque dépourvue d'atomes — la lacune multiple — entourée d'une couche approximativement sphérique, avec des atomes interstitiels, qui chauffent la région. C'est le modèle de Brinkman [2]. Nous appellerons la couche chauffée : pointe thermique multiple.

Seitz [4], en considérant que λ est bien plus grand, admet que les atomes déplacés interstitiels, qui donnent lieu aux pointes thermiques simples, se trouvent séparés par plusieurs distances interatomiques. Leibfried [5] justifie ce modèle, en calculant, avec la méthode des sphères rigides, le libre parcours moyen. On sait, d'autre part, que la méthode des sphères rigides, qui est relativement simple, fournit pour λ des valeurs surestimées.

Nous avons effectué le calcul de λ par la méthode de l'impulsion. La méthode a été améliorée pour tenir compte de la déviation de l'atome

incident (5). Le potentiel choisi a été le potentiel coulombien avec écran [formule (5.1) de (3)], la constante d'écran étant

$$a = C\frac{a_0}{Z^{\frac{1}{3}}},$$

où $a_0 = 0{,}52.10^{-8}$ cm, Z est le nombre atomique du noyau et C est une constante, dont la valeur est 1 d'après Seitz (3), 2,09 d'après Brinkman (2) et $\sqrt{2}$ d'après Leibfried (4). Nous avons effectué le calcul pour les valeurs $C = 1$ et $C = 2{,}09$ et nous avons obtenu la dépendance $\lambda(E)$ (5). Dans le cas du cuivre, les valeurs réelles, même pour $C = 1$ sont inférieures à celles qu'on devrait attendre selon Seitz. Pour $E < 2\,000$ eV et $C = 1$ elles sont, en effet, inférieures au double de la distance interatomique (qui pour le cuivre est $r_0 = 2{,}25$ Å), et pour $C = 2{,}09$ elles sont encore plus petites. Ces résultats confirment la possibilité d'apparition des pointes thermiques multiples en couche sphérique, d'après le modèle de Brinkman, dans le cas de cuivre.

Pour déterminer le rayon approximatif de la couche, nous pouvons nous contenter de calculer la valeur moyenne du carré de la distance de l'atome primaire, après n collisions de déplacement effectuées, par rapport au point où s'est produit le premier choc. Nous désignerons cette valeur par R^2 et nous admettrons implicitement que R est le rayon approximatif de la couche sphérique des atomes déplacés qui engendrent la pointe thermique multiple. En faisant quelques approximations, nous obtenons le résultat

$$R = \bar{\lambda}\left\{n + 12\left[\left(\frac{2}{3}\right)^n + \frac{n}{3} - 1\right]\right\}^{\frac{1}{2}}$$

où $\bar{\lambda}$ est la valeur moyenne de λ et 2^n est le nombre total des atomes déplacés. Dans le cas de cuivre, par exemple, pour l'énergie du primaire de 1 000 eV, n est approximativement 4 et R est approximativement $3{,}3\,\bar{\lambda}$.

Pour étudier maintenant la diffusion de la chaleur de la couche sphérique des atomes interstitiels on doit considérer l'équation de la propagation de la chaleur. Nous prenons la condition initiale

$$q(r, 0) = \frac{Q}{4\pi R^2}\,\delta(r - R),$$

où Q désigne la quantité totale de chaleur transmise à la pointe thermique multiple, qui est pratiquement égale à l'énergie de l'atome primaire engendrant la gerbe.

La solution de l'équation est

$$T(\vec{r}, t) = \frac{q(\vec{r}, t)}{c\rho} = T(r, t) = \frac{Q}{c\rho}\,\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}(2Dt)^{\frac{1}{2}}\,rR}\exp\left(-\frac{r^2 + R^2}{4Dt}\right)\operatorname{sh}\frac{rR}{2Dt},$$

où $q(\vec{r}, t)$ est la densité de chaleur, $T(\vec{r}, t)$ la température (pour le temps t et la position $\vec{r}$), c est la chaleur spécifique en cal/g.grad, ρ est la densité en g/cm^3, D est le coefficient de diffusion de la chaleur en cm^2/s. Notons que r est la valeur absolue du vecteur $\vec{r}$.

Avec la formule donnée, nous pouvons obtenir la température maximale en divers points et aussi une condition pour que, dans le centre de la sphère, la température maximale soit supérieure à la température de fusion du métal. Pour le cas de cuivre, on a vérifié que cette condition est respectée, par conséquent la fusion du métal se produit dans toute la sphère. Pour 1 000 eV, le temps pour lequel la température tombe au-dessous de la température de fusion, dans tout le volume de la sphère, est de l'ordre de 10^{-11} s. Des détails supplémentaires concernant l'évolution d'une pointe thermique multiple seront donnés dans un article à paraître prochainement dans la *Revue de Physique* de l'Académie Roumaine.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) W. S. Snyder et J. Neufeld, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1636.
(2) J. A. Brinkman, *Amer. J. Phys.*, 24, 1956, p. 246.
(3) F. Seitz et J. S. Koehler, *Solid State Physics*, 3, p. 307.
(4) G. Leibfried, *O. R. N. L.*, 1960, p. 2829.
(5) A. Corciovei, *Studii și Cerc. Fizică*, 12, 1961.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest, Roumanie.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Des oxydes formateurs de verres.* Note (*) de M. **Vittorio Garino Canina**, présentée par M. Jean Wyart.

Les réseaux des oxydes formateurs de verres peuvent être considérés comme étant caractérisés par une grande « solubilité » des défauts cationiques de type Frenkel. En développant cette idée on aboutit à un coefficient d'aptitude à vitrifier qui est en bon accord avec les propriétés de chaque oxyde.

Nous avons vû que les oxydes formateurs de verres sont caractérisés par des valeurs élevées du rapport V_v/V_c entre le volume total vide et le volume total cationique [1]. La concentration des défauts cationiques de type Frenkel à une température donnée ne dépend évidemment pas de ce seul facteur géométrique : l'énergie de formation E_f pour une paire cation interstitiel-lacune dépend essentiellement du type de structure et, en particulier, de la différence entre les énergies du cation quand il occupe la position interstitielle métastable et quand il occupe la position normale stable. Le rapport V_v/V_c peut être relié à la concentration maximale en cations déplacés pour laquelle on n'a pas encore, d'une façon sensible, formation de défauts groupés. Nous pouvons écrire

$$n \simeq F\frac{V_v}{V_c}, \tag{1}$$

où n est le nombre de paires lacune-interstitiel par centimètre cube et F une fonction de la température et de l'énergie de formation des défauts : cette dernière quantité dépendra essentiellement de la substance considérée.

Introduisons maintenant l'idée d'interaction coulombienne entre défauts [2], [3] : indépendamment du mécanisme envisagé, nous pouvons chercher à exprimer la contrainte locale résultant d'une distribution irrégulière de défauts chargés. La charge q des défauts qui résultent du déplacement d'un certain nombre de cations doit avoir une corrélation avec la valence de ces derniers. Appelons Z la valence des cations et écrivons :

$$q = \alpha Z; \tag{2}$$

α serait égal à 1 pour une structure entièrement ionique. Dans une structure dite partiellement homopolaire on ne peut pas identifier le nombre de charges localisées sur le cation en position normale avec sa valence (un raisonnement analogue peut être tenu pour les anions). Il est donc difficile de prévoir quel sera le transfert de charges lors du déplacement du cation.

La force F d'interaction entre deux défauts de charge q séparés par une distance r dans un milieu de constante diélectrique K est $F = \pm q^2/Kr^2$. Pour calculer l'ordre de grandeur de la contrainte locale, on peut faire appel à un modèle schématique constitué par une distribution uniforme de

défauts séparés mutuellement par des distances r où les charges positives et négatives seraient réparties d'une façon non ordonnée. Dans cette hypothèse, la composante locale des forces n'est pas nulle. Les forces d'interaction peuvent être supposées appliquées à des surfaces $S \simeq r^2$. La contrainte locale σ aura donc une valeur de l'ordre de

$$\sigma = \frac{F}{S} \simeq \frac{q^2}{K r^4}, \tag{3}$$

où r, distance moyenne entre défauts, est relié à la concentration des défauts exprimée par le nombre n de paires par centimètre cube,

$$r = (2n)^{-\frac{1}{3}}. \tag{4}$$

Introduisons maintenant la (4) dans notre hypothèse de départ exprimée par (1) :

$$r = \left(2F\frac{V_\nu}{V_c}\right)^{-\frac{1}{3}} \tag{5}$$

et écrivons (3) en tenant compte de (5) et de (2)

$$\sigma \simeq \frac{\alpha^2 (2F)^{\frac{4}{3}}}{K} Z^2 \left(\frac{V_\nu}{V_c}\right)^{\frac{4}{3}}.$$

Essayons maintenant de calculer les valeurs du coefficient

$$A = Z^2 \left(\frac{V_\nu}{V_c}\right)^{\frac{4}{3}}$$

pour différents oxydes. Les calculs ont été faits sur la base des valeurs des densités données par le *Handbook of Chemistry and Physics* (38e éd.) en utilisant les valeurs des rayons ioniques de Pauling sauf pour les oxydes marqués avec un G pour lesquels les rayons de Goldschmidt ont été utilisés.

Oxyde....	Li_2O.	Na_2O.	K_2O.	BeO.	MgO.	CaO.	SrO.	BaO.	ZnO.	CdO.
A.........	11,7	5,8	2,3	187	37	17	18	12	52	26
Oxyde....	B_2O_3 (†).	Al_2O_3.	Ga_2O_3.	In_2O_3.	SiO_2.	GeO_2.	SnO_2.	PbO_2(*).	TiO_2.	ZrO_2.
A.........	31 500	139	150	92	4 580	979	258	210	252	163
Oxyde....	P_2O_5.	As_2O^5 (*).	AsO_3^G.	Sb_2O_5 (*).	$Sb_2O_3^G$.	Bi_2O_5 (*).	V_2O_5 (*).	$V_2O_3^G$.	Nb_2O_5 (*)$_2$.	
A.........	15 730	3 516	447	3 621	160	2 360	1 175	105	805	

(†) Pour le B_2O_3, le coefficient A a été calculé en utilisant la valeur de la densité de la phase vitreuse.

Nous constatons que les oxydes qui sont considérés dans la littérature comme des formateurs de verres classiques sont caractérisés par des valeurs du coefficient A très élevées, de l'ordre de 10^3 ou 10^4. Les oxydes qui ne forment sûrement pas des verre sont des coefficients A de l'ordre de 1 ou de 10. Certains oxydes présentent des coefficients de l'ordre de 10^2 : ils coïncident avec ceux qui, dans la littérature verrière, sont appelés « inter-

médiaires ». Les oxydes marqués par un astérisque sont les oxydes qui généralement se décomposent lors du chauffage en donnant l'oxyde de basse valence qui a généralement une structure plus compacte et, évidemment, des cations moins chargés : les valeurs de A sont, en conséquence, réduites. Il a été souvent admis que la difficulté qu'on rencontre à obtenir ces oxydes sous forme vitreuse est due à leur décomposition qui consiste en une perte d'oxygène se produisant parfois même au-dessous du point de fusion. Des conditions oxydantes devraient favoriser la vitrification de ces oxydes.

Il existe une très bonne corrélation entre le coefficient A auquel nous sommes parvenus, et l'aptitude à vitrifier de chaque oxyde. Il est, d'autre part, évident que le coefficient d'aptitude à vitrifier tel que nous l'avons déterminé permet de déduire un certain nombre de règles bien connues, relatives à la vitrification des oxydes : en particulier l'idée de structure ouverte, donc de liaisons dirigées, et de la grande densité de charge des cations.

Les problèmes relatifs aux verres complexes d'oxydes semblent pouvoir être traités dans le même esprit en introduisant, à côté de l'idée de défaut d'origine thermique, celle de défaut chimique.

(*) Séance du 12 juin 1961.
(1) V. Garino Canina, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1807.
(2) V. Garino Canina, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3293.
(3) V. Garino Canina, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3769.

(Laboratoire de Recherches de Saint-Gobain.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres d'absorption optique, à basse température, de monocristaux du chlorure double de cobalt et de césium,* $CoCs_3Cl_5$. Note de Mlle **Nicole Allard**, présentée par Jean-Jacques Trillat.

Le chlorure double anhydre de cobalt et de césium, $CoCs_3Cl_5$ est quadratique. L'étude de la structure par diffraction des rayons X [1] a montré qu'il appartient au groupe de symétrie D_{4h}^{18} (I 1/*mcm*), la maille cristalline contenant quatre fois la formule chimique. Cette dernière peut s'écrire $(Cs)_3^+(CoCl_4)^{2-}Cl^-$, l'ion cobalt se trouvant au centre d'un tétraèdre irrégulier (de symétrie $\bar{4}2\,m$) d'ions chlore. L'entourage tétraédrique, responsable de la couleur bleue du cristal, est exceptionnel pour un composé cobalteux, ordinairement rouge, avec un entourage octaédrique du cobalt. Nous étudions également un autre chlorure double de cobalt et de césium, $CoCs_2Cl_4$, possédant aussi l'ion tétraédrique $(CoCl_4)^{2-}$, qui présente les mêmes régions d'absorption.

Les monocristaux de $CoCs_3Cl_5$ sont préparés par évaporation lente d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt et de chlorure de césium, avec un excès de ce dernier par rapport aux proportions stœchiométriques. Ils sont ensuite taillés en lames parallèles aux plans *a* (100) et *c* (001). Des spectres d'absorption ont été obtenus dans le domaine visible, à différentes températures : 300 [2], 77, 20, 4,2 et 1,7°K; à petite et grande résolution. L'étude du cristal dans un champ magnétique a été commencée par l'effet Zeeman de la raie 17 308,6 cm^{-1}, particulièrement fine et isolée dans le spectre.

Nous avons analysé la lumière transmise par les lames orientées, ce qui nous a permis de conclure que celles des raies et des bandes qui étaient polarisées provenaient de transitions dipolaires électriques. Cette polarisation assez prononcée met en évidence le fait que l'ion cobalt se trouve dans un champ électrique de symétrie inférieure à celle d'un tétraèdre régulier.

Le tableau suivant donne les nombres d'onde des maximums d'absorption à 4,2°K pour le vecteur électrique $\vec{E}$ de l'onde lumineuse parallèle et perpendiculaire à l'axe optique A_4 du cristal, ainsi que la largeur des bandes et une estimation qualitative de leur intensité.

La comparaison des spectres obtenus à 20, 4,2 et 1,7°K nous a permis d'observer qu'un certain nombre de raies diminuent d'intensité, pour disparaître totalement à 1,7°K (raies A), d'autres paraissant au contraire augmenter d'intensité (raies B).

Ce phénomène s'interprète en admettant l'existence d'un niveau de base séparé en plusieurs sous-niveaux assez proches, les populations de ces sous-niveaux variant selon la loi de Boltzmann. Dans les composés où l'entourage de l'ion cobalt est tétraédrique, le niveau de base (sans dégéné-

E//A_4.			E ⊥ A_4.			E//A_4.			E ⊥ A_4.		
Larg. (cm⁻¹).	Max. (cm⁻¹).	Int.	Int.	Max. (cm⁻¹).	Larg. (cm⁻¹).	Larg. (cm⁻¹).	Max. (cm⁻¹).	Int.	Int.	Max. (cm⁻¹).	Larg. (cm⁻¹).
2 300	15 390	F	F	15 350	2 500				F	17 992	65
50	16 813	F	F	16 813	50				F	18 010	60
45	16 922			16 922	45	180	18 782	F	F	18 040	
0,7	17 308,6	F				130	18 847	F			
8	17 349,7	F	F	17 349,7	3,5	50	19 027	f			
2	17 353,7	m	f	17 353,7	1				F	19 032	
1,5	17 357,6	f				60	19 079	m			
3	17 368,7	f							F	19 136	
4	17 377,4	m	tf	17 377,4	3	65	19 248	f	F	19 248	150
4	17 379,5	m							m	19 382	78
			tf	17 381	2				m	19 529	62
			tf	17 385,9	5		19 560	tf			
			m	17 389,6	2		19 690	tf			
7	17 391,6	F	f	17 391,6	2	5	21 964	F	f	21 987	6
6	17 395,6	F	f	17 395,6	2	20	21 973	m			
			f	17 397,1	2	12	21 977	m			
3	17 400,4	F				8	21 987	f	tf	21 987	6
			f	17 401,6	3	7,5	21 996	F	m	21 996	4
5	17 404,6	m	f	17 404,6	2	11	22 007	m			
4	17 412,5	F	m	17 412,5	5	9	22 010	m			
3	17 414	F				14	22 023	F			
6	17 419,2	F	F	17 419,2	7	6	22 031	m	F	22 041	72
3	17 420,7	F				8	22 038	f			
3	17 423,1	F				5	22 042	f			
3	17 425,9	F				18	22 047	f			
			F	17 426,5	4	11	22 059	tf			
4	17 428	F							m	22 089	26
			m	17 433	4				F	22 104	25
5	17 434,4	F							F	22 109	24
7	17 442,9	F	F	17 442,9	10				F	22 124	24
18	17 449,9	F				26	22 150	F			
	17 458	F				40	22 175	F			
	17 470	F							F	22 193	
	17 490	F	F	17 490	25	18	22 247	F			
	17 504	F	F	17 504	32	10	22 262	m			
	17 525	F				35	22 295	F	F	22 295	
16	17 594	F							F	22 975	45
32	17 600	F				20	22 993	f			
			m	17 620	24	30	23 234	f			
5	17 629	m				44	24 085	tf	F	24 085,5	44
42	17 693	F					24 190	tf			
			m	17 700	42		24 360	tf	f	24 360	40
			m	17 770		55	24 515	m	m	24 515	75
75	17 780	f					24 467	tf	tf	24 467	
			F	17 837	65	70	24 620	f	f	24 620	40
			F	17 845	100	65	24 790	f	f	24 790	80
40	17 980	f									

rescence orbitale et de spin $S = 3/2$), est séparé en deux doublets de Kramers, correspondant aux nombres quantiques magnétiques $m_s = \pm 1/2$ (pour le doublet inférieur) et $m_s = \pm 3/2$ (pour le doublet supérieur), leur séparation étant probablement de l'ordre de 10 cm^{-1} [3]. La largeur des bandes A et B (environ 50 cm^{-1}) ne pourrait permettre d'observer les deux transitions allant vers un même niveau excité et partant des deux niveaux de base, mais leurs variations d'intensité conduisent à penser que seules les transitions issues du niveau $\pm 3/2$ (pour les raies A) ou du niveau $\pm 1/2$ (pour les raies B) seraient permises. Dans ces hypothèses, les intensités I_A et I_B des raies A et B sont proportionnelles aux populations N_A et N_B des niveaux $\pm 3/2$ et $\pm 1/2$. Le rapport de ces intensités à deux températures T et T′ s'exprime en fonction de la séparation $\Delta\nu$ du niveau de base par

$$\frac{\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_T}{\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_{T'}} = \frac{\left(\frac{N_A}{N_B}\right)_T}{\left(\frac{N_A}{N_B}\right)_{T'}} = e^{\frac{h\Delta\nu}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T'}\right)},$$

(où h et k sont les constantes de Planck et de Boltzmann).

Une estimation, faite sans mesures photométriques, des intensités des deux raies voisines 24 515 cm^{-1} (raie A) et 24 467 cm^{-1} (raie B) donne les rapports

$$\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_{20^\circ K} \simeq \frac{2}{3} \quad \text{et} \quad \left(\frac{I_A}{I_B}\right)_{4,2^\circ K} \simeq 21.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation, nous obtenons $\Delta\nu = 12$ cm^{-1} pour la séparation des deux doublets de Kramers.

(1) H. M. Powell et A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 359.
(2) M. L. Schultz et E. F. Lilek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2748.
(3) B. Bleaney et K. W. H. Stevens, *Rep. Progr. Phys.*, 161, 1953, p. 108.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la section efficace d'absorption du néon naturel pour les neutrons thermiques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Carré**, **Michel Robin** et **René Vidal**, transmise par M. Francis Perrin.

La section efficace du néon naturel a été mesurée dans un flux de neutrons thermiques par la méthode d'oscillation de phase dans la pile *Zoé*. La capture du néon a été comparée à celle de l'azote, l'effet de la diffusion étant corrigé par comparaison avec l'hydrogène. La section efficace d'absorption du néon naturel pour des neutrons à 2 200 m/s est trouvée égale à 32 ± 9 mb.

La méthode d'oscillation de phase permet de mesurer l'absorption des matériaux ayant une faible section de capture et une section de diffusion importante.

Cette méthode est couramment utilisée à *Zoé* pour la mesure des sections efficaces d'absorption du graphite [1], [2]. On mesure les effets produits par la perturbation périodique, créée par l'échantillon oscillant, sur une chambre d'ionisation placée au voisinage. On montre que, pour certaine position du détecteur, la perturbation créée par la diffusion est faible alors que celle produite par la capture est importante. Ainsi, pour deux échantillons ayant des sections de capture et de diffusion différentes, l'amplitude et la phase de la perturbation périodique mesurées sur le même détecteur sont différentes. Pour une position appropriée du détecteur, on montre que la variation de phase est très sensible à une variation de capture mais dépend peu de la variation de diffusion [1].

Pour de faibles variations entre deux échantillons, on obtient alors la relation :

$$\Delta\alpha = a\,\Delta S_c - b\,\Delta S_d,$$

ΔS_c et ΔS_d sont les variations des surfaces de capture et de diffusion produisant une variation de phase $\Delta\alpha$; a et b sont les coefficients de sensibilité à la capture et à la diffusion.

Sur un support de graphite, on place la bouteille pleine de néon qui crée les variations des surfaces de capture et de diffusion ΔS_c et ΔS_d et l'on mesure la variation d'angle $\Delta\alpha$ à l'aide d'un appareillage électronique analyseur d'harmonique [1].

Le néon, d'une pureté de 99,99 %, est contenu dans une bouteille d'aluminium de 785 cm^3 sous forme gazeuse à la pression de 50 kg/cm^2. Pour éliminer l'effet de la bouteille, celle-ci est mesurée alternativement vide et pleine de gaz.

Les deux gaz, servant d'étalon, sont mesurés dans des bouteilles identiques; pour l'azote, la pression était de 2 kg/cm^2, pour l'hydrogène deux mesures ont été faites, l'une à 2 kg/cm^2, l'autre à 50 kg/cm^2.

On compare ensuite les variations de phase $\Delta\alpha$ mesurées avec le néon à celles obtenues avec les étalons.

Les valeurs moyennes des variations de phase pour un gramme de gaz sont les suivantes :

Néon........................	$\Delta\alpha_{Ne} = 6,40.10^{-2}$ degrés/g
Azote........................	$\Delta\alpha_N = 5,72$ »
Hydrogène....................	$\Delta\alpha_H = 12,87$ »

Les mesures avec l'azote et l'hydrogène nous permettent de calculer les coefficients a et b de l'équation. Pour les conditions d'oscillations choisies, on trouve

$a = 0,71$ degré/mm² de capture,
$b = 5,34.10^{-4}$ degrés/mm² de diffusion,

en utilisant les sections efficaces suivantes :

$\sigma_a = 1,88 \pm 0,05$ barn (³) pour l'azote,
$\sigma_d = 10 \pm 1$ barns

et

$\sigma_a = 0,332 \pm 0,002$ barn (³) pour l'hydrogène,
$\sigma_d = 38 \pm 4$ barns.

Ceci montre que pour la position d'oscillation adoptée, la sensibilité à la diffusion est très atténuée par rapport à la sensibilité à la capture.

En admettant pour la section de diffusion du néon :

$$\sigma_d = 2,38 \pm 0,04 \text{ barns} \quad (^4),$$

on obtient pour la section efficace d'absorption : $\sigma_a = 32$ mb.

On peut distinguer trois sortes d'erreurs :

— les erreurs sur la valeur des sections efficaces utilisées : $\Sigma_1 = 5\ \%$;

— les erreurs sur la détermination des masses de gaz : $\Sigma_2 = 4\ \%$;

— les erreurs de mesure : $\Sigma_3 = 25\ \%$.

Ces trois erreurs étant indépendantes, l'erreur totale est de ± 9 mb.

La section efficace de capture du néon pour les neutrons à 2 200 m/s est égale à

$$\sigma_a = 32 \pm 9 \text{ mb}.$$

Cette valeur est à comparer à celles trouvées par R. Genin, H. Beil, R. Joly et M. Ribrag (⁵) par une méthode de transmission sur du néon gazeux à la température ordinaire avec des neutrons d'énergies comprises entre 0,04 et 0,025 eV :

$$\sigma_a \leq 50 \text{ mb}$$

et par T. Springer et W. Wiedeman (5) par une méthode de transmission sur du néon solide (20°K).

$$\sigma_a = 38 \pm 7 \text{ mb.}$$

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) D. Breton, *Conférence de Genève*, 1955, 8/P/356.

(2) A. Ertaud, V. Raievski et D. Breton, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 784.

(3) D. J. Hughes et J. A. Harvey, *Neutron Cross Sections*, BNL 325.

(4) R. Génin, H. Beil, R. Joly et M. Ribrag, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 691.

(5) T. Springer et W. Wiedeman, *Z. Naturforschung*, 15 A, 1960.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence de l'acide nitrique sur la sensibilité aux particules α des plaques nucléaires, et sur l'effacement des traces.* Note (*) de M. **Robert Chasset**, présentée par M. René Fabre.

Des plaques nucléaires α plongées dans l'acide nitrique dilué, puis lavées à l'alcool, ne voient leur sensibilité diminuée que si l'irradiation ultérieure α a lieu dans les 15 mn suivant la sortie du bain de rinçage. Lorsqu'on imprègne une plaque de polonium en solution nitrique, on peut considérer que les traces α ne s'inscrivent qu'à partir du moment où la plaque sort du bain.

Au cours d'un travail sur les modalités de fixation du polonium en solution aqueuse acide par l'émulsion sensible de plaques nucléaires α [1], on a été amené à immerger, durant plusieurs heures, de telles plaques dans des solutions nitriques de polonium de concentration en acide N/10. Après pénétration d'ions polonium dans la couche sensible, certaines des traces α étaient enregistrées *pendant* l'immersion, les autres l'étant *après* rinçage et séchage des plaques, puis conservation à sec avant développement.

Avant de chercher à interpréter les résultats relatifs à la fixation du polonium sur ces plaques, il était nécessaire de rechercher, d'une part, si pendant l'immersion l'image latente des traces formées pouvait être effacée par action de l'acide nitrique du bain; d'autre part, si, dans certaines conditions, cette action de l'acide, quand elle était préalable à l'irradiation, pouvait modifier la sensibilité de l'émulsion pour les rayons α émis après immersion; enfin, si l'action préalable de l'acide nitrique pouvait augmenter de façon gênante la régression ultérieure de l'image latente.

La technique générale utilisée au cours de cette étude préalable a été la suivante : la source α utilisée était une lame de cuivre poli, activée une fois pour toutes par dépôt électrolytique de polonium en solution nitrique. Cette source, après séchage, était disposée, dans chacune des expériences ici décrites, parallèlement à la plaque photographique et maintenue à faible distance de l'émulsion par interposition d'un petit cadre en carton paraffiné, évidé dans sa partie centrale, de 1,5 mm d'épaisseur. On localisait ainsi une zone d'irradiation rectangulaire, et l'on évitait tout contact de l'émulsion avec le polonium ou avec le cuivre. D'autre part, compte tenu de la longueur du parcours α du polonium dans l'air à la pression atmosphérique, la distance lame-plaque était négligeable, c'est-à-dire que la longueur des traces α enregistrables était sensiblement maximale.

Dans toutes les expériences, la durée de l'irradiation était de 3 mn.

L'ensemble des essais a été réalisé dans un intervalle de temps assez court pour que la décroissance du polonium sur la source ne soit pas à prendre en considération. Après chaque irradiation, le développement de la plaque était réalisé par immersion de 14 mn à 18° dans le révélateur

suivant : métol, 1 g; hydroquinone, 4 g; sulfite neutre de sodium anhydre, 75 g; carbonate neutre de sodium anhydre, 50 g; bromure de potassium, 2,5 g; eau, quantité suffisante pour 1 l. Le fixage était réalisé, comme d'habitude, en solution concentrée de thiosulfate de sodium.

On a comparé les résultats obtenus, d'une part, avec des plaques non traitées; d'autre part, avec des plaques préalablement immergées dans l'acide nitrique dilué, puis rincées, par agitation de 15 s chaque fois, dans trois cristallisoirs à 95ᶜ, successivement. Les plaques témoins, qui n'avaient subi aucun trempage préalable, portaient en moyenne, dans les conditions de l'essai, 72 traces α par champ microscopique, exploré dans des conditions d'observation standard. Le développement et la numération ont toujours été faits dans ces mêmes conditions.

a. Les plaques immergées dans l'acide nitrique dilué *avant* irradiation, puis lavées à l'alcool, ont d'abord été irradiées après un temps de séchage et conservation préalable compris entre 16 mn et 4 h 30 mn. On a fait varier les durées d'immersion préalable dans l'acide jusqu'à 22 h pour l'acide nitrique N/10, jusqu'à 23 h 30 mn pour l'acide nitrique N/5, et jusqu'à 3 h 50 mn pour l'acide nitrique N/2. Dans tous les cas, quelles que soient les modalités de traitement préalable acide rentrant dans ces limites, on a obtenu un nombre de traces voisin de 72 par champ, et ces traces, examinées individuellement à plus fort grossissement avec un objectif à immersion, présentaient toutes un aspect continu parfaitement normal. Le traitement préalable effectué semble donc être sans effet à la fois sur le nombre des images et sur le nombre de grains de chacune d'entre elles.

Dans une deuxième série d'essais, on a supprimé le lavage à l'alcool après trempage dans l'acide : les plaques, après immersion de 1 h dans l'acide nitrique N/10, ont été séchées 22 h 30 mn sans rinçage préalable, puis irradiées; elles ont donné, elles aussi, un nombre de traces par champ voisin de 72, toutes ces traces ayant un aspect continu. Le lavage à l'alcool après imprégnation et avant irradiation n'est donc pas nécessaire.

Par contre, si, après immersion dans l'acide nitrique, les plaques sont rapidement lavées à l'alcool, comme il est dit plus haut, puis irradiées *aussitôt après* la sortie du dernier bain d'alcool, les traces qu'on obtient sont presque toutes discontinues : on n'en discerne guère qu'une sur cinq qui présente un aspect continu normal. Plus l'irradiation est proche du traitement par l'acide nitrique, plus cet effet s'accentue. Après un intervalle de temps de plus de 15 mn entre les deux opérations, toutes les traces redeviennent continues, et l'on enregistre de nouveau un nombre voisin de 72 par champ.

Nous en déduisons qu'une plaque plongée, pour être imprégnée, dans une solution nitrique de polonium enregistrera la totalité des traces formées après la 15ᵉ minute qui suit la sortie du bain d'alcool, tandis que 60 % seulement environ de celles qui sont formées pendant les quinze premières minutes seront enregistrées.

b. Pour étudier le comportement des plaques immergées dans l'acide *avant*, mais aussi *après* irradiation, on plongeait, pendant un temps déterminé, les plaques dans l'acide nitrique N/10, puis on les retirait de ce bain acide, on les secouait seulement pour les égoutter, et on les soumettait aussitôt à l'irradiation, sans rinçage préalable. Dès la fin de l'irradiation, elles étaient replongées dans le même acide, pendant des temps variables, puis rincées à l'alcool et développées sans retard. On constatait alors que les traces α étaient discontinues, plus longues que celles qui étaient formées à sec, et s'effaçaient progressivement. Lorsqu'une plaque a séjourné, après son irradiation, plus de 30 mn dans l'acide, et qu'elle a été développée aussitôt après rinçage, on ne retrouve plus de traces α au développement. Si, au contraire, aussitôt après l'irradiation, la plaque est rincée à l'alcool et développée immédiatement, on vérifie que le nombre de traces totalement effacées est faible et qu'il y en a environ une sur cinq qui présente un aspect continu.

Nous déduisons de ces essais qu'une plaque plongée dans une solution nitrique de polonium, pour y être imprégnée, n'enregistrera de toutes les traces formées pendant son immersion, qu'un nombre ne représentant qu'environ 20 % des traces α produites, et cela pendant les quinze dernières minutes seulement de son immersion.

c. L'étude du comportement des plaques irradiées sans immersion acide préalable, mais immergées dans l'acide *après* irradiation, a été effectuée également. L'image latente des traces formées pendant l'irradiation s'efface alors rapidement : après 1 h 20 mn environ de séjour dans l'acide, on ne retrouve pratiquement plus de traces après développement. L'effacement est cependant moins rapide que précédemment.

d. Si les plaques sont immergées dans l'acide nitrique, puis rincées à l'alcool, puis irradiées après 30 mn de séchage et stockées ensuite 15 jours avant d'être développées, on peut encore compter, par champ, 72 traces α, d'aspect bien continu, comme dans le cas des plaques témoins. Par conséquent, on peut estimer que des irradiations prolongées d'une durée inférieure à 15 jours ne sont pas perturbées par la régression de l'image latente.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) Plaques nucléaires Ilford C_2 de 25 μ d'épaisseur, utilisées 20 mois après leur fabrication.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la période de désintégration du* ^{65}Zn. Note (*) de MM. **Ion I. Agîrbiceanu** et **Vasile Tatu**, transmise par M. Horia Hulubei.

Un petit nombre de radioéléments ont leurs périodes connues avec une grande précision. Cela est vrai surtout dans le cas des radioisotopes à vie moyenne relativement longue, de quelques mois à quelques dizaines d'années. Les mesures réclament dans ce cas des appareils détecteurs électriques très stables pendant des mois, et capables d'enregistrer un grand nombre de phénomènes élémentaires. Il semble que la méthode différentielle, des deux chambres d'ionisation, introduite dès 1911 par E. Rutherford en Radioactivité, est encore celle qui donne les meilleurs résultats dans certains cas. Avec cette méthode, M. J. Tobailem (1) a trouvé pour ^{65}Zn une période $T_{1/2} = 245{,}0 \pm 0{,}8$ jours.

Nous avons utilisé une méthode spectrographique pour mesurer la période du ^{65}Zn. Dans ce but, nous avons suivi, pendant dix mois environ, les intensités des raies : 3345,02, 3302,94 et 3282,33 Å du zinc par rapport aux raies les plus proches du cuivre : 3337,84, 3307,95, 3273,96 et 3247,54 Å. Les détails des mesures seront donnés ailleurs (8).

On a obtenu finalement des droites

$$\Delta D_1 - \Delta D = 0{,}434\,\lambda(t - t_1),$$

où λ, constante de désintégration; ΔD, le noircissement des plaques photographiques en unités de logarithmes décimaux; $t - t_1$, l'intervalle de temps entre deux déterminations.

La pente commune des droites nous a donné

$$\lambda = (3{,}215 \pm 0{,}018).10^{-8}\,\mathrm{s}^{-1},$$

d'où

$$T_{\frac{1}{2}} = (249{,}7 \pm 1{,}4)\,d.$$

Les résultats suivants ont été obtenus par d'autres méthodes :

C. Perrier et al. (2)	245 *d*
Ch. W. Strain (3)	235 ± 20 *d*
R. Sagane (4)	210 ± 30 *d*
J. Livingood et G. T. Seaborg (5)	250 ± 5 *d*
J. Tobailem (6)	245 ± 0,8 *d*
K. W. Geiger (7)	243,5 ± 0,8 *d*

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) J. Tobailem, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 553.

(2) C. Perrier, M. Santangelo et E. Segré, *Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 104.

(3) Ch. W. Strain, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 1021.

(4) R. Sagane, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 31.

(5) J. Livingood et G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 457.

(6) J. Tobailem, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 783.

(7) K. W. Geiger, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1539.

(8) V. Tatu, *Studii si Cercetări de Fizică*, 12, nº 3, 1961.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest, Roumanie.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Un spectrographe à modulation d'accord pour l'étude de la résonance nucléaire des ferromagnétiques.* Note de M. **Jean-Noël Aubrun**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — La fréquence de résonance nucléaire des corps ferromagnétiques présente la particularité d'être pratiquement indépendante du champ magnétique extérieur. Le problème expérimental semble donc analogue à celui rencontré en résonance quadrupolaire. Cependant les raies sont ici bien plus intenses, mais aussi bien plus larges qu'en résonance quadrupolaire (1 MHz au lieu de 10 kHz environ), et même plus larges que la courbe de résonance de la cavité électromagnétique qui sert à les observer. Cette difficulté particulière se trouve résolue par le spectrographe de principe nouveau que je décris.

Principe. — Les variations du coefficient de surtension Q d'un circuit résonnant dans lequel se trouve placé un échantillon de matière, sont proportionnelles à celles de l'énergie absorbée par l'échantillon, pour autant que celles-ci soient faibles vis-à-vis de l'énergie totale dissipée par le circuit. Les variations de Q avec la fréquence représentent donc la courbe d'absorption de l'échantillon, aussi ce spectrographe consistera-t-il en un Q-mètre à enregistrement automatique en fonction de la fréquence.

Soit un circuit résonnant excité par un signal de fréquence f et d'amplitude constante; lorsque ce circuit est accordé, l'amplitude du signal aux bornes est proportionnelle à Q. Si l'on désire déterminer Q pour une autre valeur de f, on doit accorder le circuit sur cette nouvelle valeur. Or il est possible de réaliser ces opérations de façon dynamique.

Supposons en effet f fixée. Faisons varier périodiquement un élément réactif du circuit, à la fréquence F_m. L'amplitude du signal aux bornes passe par un maximum, proportionnel à Q, au moment où le circuit est accordé. Après détection, on obtient un signal d'allure impulsionnelle à la fréquence F_m (*fig.* 1), dont la « crête » est proportionnelle à Q.

Si maintenant f varie, sans toutefois prendre des valeurs extérieures au domaine couvert par la modulation d'accord, et lentement devant la variation de l'élément réactif, afin qu'on la puisse considérer comme constante au moment de l'accord, alors la valeur de crête du signal détecté donnera Q en fonction de f.

Le signal de fréquence f peut être modulé en fréquence à la fréquence F; le signal impulsionnel, détecté par un détecteur de crête, donne alors un signal de fréquence F.

La modulation d'accord doit être assez lente pour permettre au circuit d'une part, au système de spins d'autre part, d'atteindre le régime permanent, ce qui conduit à prendre : $F_m \ll f/Q$ et $F_m \ll \delta\nu$, $\delta\nu$ étant la largeur de raie intrinsèque. Par ailleurs, le signal de résonance, qui module les

« impulsions » de fréquence F_m, contient un certain nombre d'harmoniques de F que la détection de crête ne doit pas affaiblir, ce qui conduit à la condition $F < F_m/100$.

Schéma du spectrographe. — Il est décrit par la figure 2.

Réalisation. — Un spectrographe a été réalisé selon les précédents principes, en vue de l'étude du cobalt, dont la raie de résonance nucléaire est voisine de 213 MHz, la largeur macroscopique de 800 kHz ([1]), et la largeur de raie intrinsèque de 140 kHz ([2]). Il est alimenté par un wobulateur (W) délivrant une tension de 10 mV sous 75 Ω; la wobulation s'effectue à 50 Hz avec une excursion de fréquence pouvant atteindre ± 10 MHz. Une sortie spéciale donne une tension proportionnelle à la fréquence, utilisée pour le balayage horizontal de l'oscilloscope (Os).



Fig. 1. Fig. 4. Fig. 5.

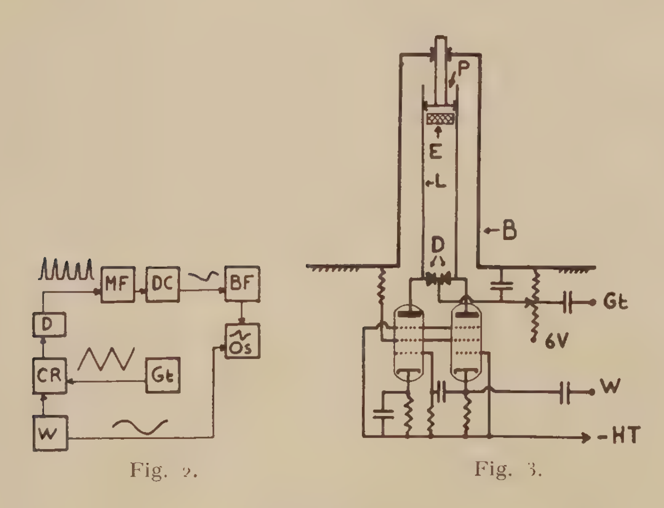


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Réponse du circuit résonnant en fonction de la capacité.

Fig. 2. — Schéma du spectrographe.

W, wobulateur; CR, circuit résonnant; Gt, générateur de signaux triangulaires; D, détecteur; MF, amplificateur à large bande; DC, détecteur de crête; BF, amplificateur basse fréquence; Os, oscilloscope.

Fig. 3. — Schéma du circuit résonnant.

L, ligne de Lecher; E, échantillon; D, diodes « Varicap »; P, piston mobile; B, blindage.

Fig. 4. — Oscillogramme de la raie obtenue avec 1 g de cobalt.

Fig. 5. — Oscillogramme de la raie obtenue avec 250 mg de cobalt.

Le circuit résonnant (CR), constitué par une ligne de Lecher blindée, est attaqué symétriquement par les plaques de deux penthodes à faible capacité de sortie (1,9 pF) 6 CB 6 (fig. 3).

La modulation d'accord est effectuée par deux diodes à capacité variable « Varicap », dont la polarisation périodique est commandée par un générateur de signaux triangulaires à 15 kHz (Gt). Ce type de diodes rend possible une variation rapide de capacité, mais ne conserve un Q constant (environ 400 ici), que dans un faible domaine de polarisation, ce qui limite la largeur de balayage (4 MHz ici).

Le signal HF, prélevé aux bornes de la ligne, est détecté, et les « impulsions » obtenues sont amplifiées par un amplificateur à large bande (10 kHz à 3 MHz) (MF).

Un détecteur de crête fait suite, et le signal obtenu est amplifié par l'amplificateur BF (5 à 2 000 Hz de bande passante).

Résultats. — Ce spectrographe permet de détecter la raie de résonance du cobalt avec une masse de ce corps inférieure au demi-gramme. Le signal est intense avec 1 g (*fig.* 4), pour 250 mg le bruit est déjà apparent (*fig.* 5). Cette limitation de la sensibilité provient principalement du bruit de l'étage d'entrée MF qui réduit les performances du détecteur de crête (taux de modulation détecté de l'ordre de 10^{-3}).

Conclusion. — Une sensibilité supérieure pourrait être d'un grand avantage pour d'autres métaux ou alliages; mais les premiers résultats obtenus seraient notablement améliorés en dotant le spectrographe d'un amplificateur MF à faible bruit. Une sensibilité plus grande encore pourrait être obtenue en adaptant au cas présent la méthode de détection synchrone; il suffirait pour cela que le wobulateur soit doublement modulé en fréquence et qu'on dispose d'un détecteur synchrone suivi d'un enregistreur, en lieu et place de l'oscilloscope.

(1) A. M. Portis et A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.*, supplément au vol. 31, n° 5, mai 1960, p. 205 S.

(2) M. Weger, E. L. Hahn et A. M. Portis, *J. appl. Phys.*, supplément au vol. 32, n° 3, mars 1961, p. 124 S.

CHIME PHYSIQUE. — *Nouvelles recherches sur l'existence de cations complexes de structure définie dans les solutions d'électrolytes.* Note (*) de MM. **Antonio da Silveira**, **Manuel A. Marques** et **Noemio M. Marques**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne les fréquences et les facteurs de dépolarisation de certaines bandes Raman observées dans les solutions des sels de magnésium et d'aluminium, dans l'eau légère et dans l'eau lourde, qu'on attribue à des cations complexes de la forme Me $(OH_2)_6$ et Me $(OD_2)_6$. Avec certaines hypothèses on peut calculer les fréquences propres de ces complexes et celles-ci sont voisines des fréquences expérimentales.

De recherches faites naguère, par l'effet Raman ([1]), sur l'existence de cations complexes de structure définie dans les solutions concentrées d'électrolytes, il ressortait avec une certaine évidence que de tels complexes sont effectivement présents notamment dans les solutions des sels de magnésium, aluminium, cuivre et zinc.

Un calcul un peu simpliste avait montré que la configuration d'énergie minimale était celle d'un complexe octaédrique à 6 mol d'eau coordonnées autour d'un cation Mg^{++}, par exemple, complexe dont la vibration totalement symétrique devait avoir une fréquence d'environ 800 cm^{-1}, voisine des fréquences expérimentales qu'on pouvait attribuer à ces complexes.

Ces résultats expérimentaux ont été confirmés d'abord par J. P. Mathieu ([2]) qui a étudié, par l'effet Raman, des cristaux et solutions aqueuses de certains sels; et plus récemment par R. Lafont ([3]).

Nous avons repris il y a quelque temps ces recherches; nous les avons complétées par une mesure précise du facteur de dépolarisation des bandes Raman, et nous avons fait une étude parallèle de quelques solutions dans l'eau lourde.

Tableau I.

Cl_2Mg				$(NO_3)_2Mg$		SO_4Mg	
Sol. OH_2.		Sol. OD_2.		Sol. OH_2.		Sol. OH_2.	
ν.	ρ.	ν.	ρ.	ν.	ρ.	ν.	ρ.
240	dp	?	?	240	dp	240	dp
315	dp	?	?	315	dp	?	?
360	< 0,2	344	< 0,2	365	< 0,2	365	< 0,2

Cl_3Al				$(NO_3)_3Al$		$(SO_4)_3Al_2$	
Sol. OH_2.		Sol. OD_2.		Sol. OH_2.		Sol. OH_2.	
ν.	ρ.	ν.	ρ.	ν.	ρ.	ν.	ρ.
340	0,8	313	0,8	340	0,8	340	0,8
447	dp	433	dp	450	dp	–	–
525	< 0,2	503	< 0,2	524	< 0,2	529	< 0,2

Cette Note contient les résultats obtenus avec les solutions des sels de magnésium et d'aluminium. Des détails et d'autres résultats, notamment sur les solutions des sels de béryllium, seront publiés ailleurs ([4]).

En plus des fréquences propres attribuables aux ions NO_3 et SO_4 et aux molécules OH_2 et OD_2 nous avons trouvé les fréquences ν et les facteurs de dépolarisation ρ indiqués dans le tableau (I) :

Nous avons fait varier la concentration dans H_2O. Les données ci-dessus se rapportent à une concentration maximale : 7 N pour les chlorures et nitrates, 5,5 N pour les sulfates; pour les chlorures, dans D_2O, elle était 4,5 N. Les points d'interrogation signifient que les bandes prévues n'ont pas été observables. Toutes sont d'ailleurs assez faibles.

Voici quelles attributions nous proposons pour ces fréquences (dans l'eau légère) :

(1) Mg, $\nu_1 = 350\ \text{cm}^{-1}$; Al, $\nu_1 = 525\ \text{cm}^{-1}$; $\rho < 0{,}2$: vibration totalement symétrique des complexes octaédriques;

(2) Mg, $\nu_2 = 315\ \text{cm}^{-1}$; Al, $\nu_2 = 450\ \text{cm}^{-1}$; dépolarisées : vibration doublement dégénérée active dans le Raman;

(3) Mg, $\nu_3 = 240\ \text{cm}^{-1}$, dépolarisée; Al, $\nu_3 = 340\ \text{cm}^{-1}$; $\rho = 0{,}8$: vibration triplement dégénérée.

Pour le calcul des fréquences de la vibration totalement symétrique, nous admettons que les molécules d'eau vibrent en entier par rapport à l'ion central dans un complexe ayant la symétrie de l'octaèdre régulier et que l'énergie potentielle de ce complexe a pour valeur

$$U(r) = -\frac{\mu+\mu'}{r^2}Ze + D\frac{(\mu+\mu')^2}{r^3} + \frac{\mu'^2}{2\alpha} + U_1(r) + U_2(r),$$

où Ze est la charge de l'ion central; r la distance du cation à l'oxygène des molécules d'eau; α la polarisabilité électrique de ces dernières.

$-[(\mu+\mu')/r^2]\,Ze$ est l'énergie d'attraction électrostatique entre le cation et la molécule OH_2 polarisée; μ est son moment dipolaire permanent et μ', qui dépend de r, son moment induit. Nous avons pris $\mu = 1{,}87$ debye. Pour le rayon d'équilibre des complexes, donné plus loin, nous avons trouvé $\mu' = 1{,}83$ debye dans le cas de $Mg(OH_2)_6$ et $\mu' = 3{,}25$ debye dans le cas de $Al(OH_2)_6$.

$D\,[(\mu+\mu')^2/r^3]$ est l'énergie de répulsion mutuelle dipolaire des molécules d'eau; $D = 1{,}18$ est un facteur numérique calculé par Bernal et Fowler ([5]) pour une configuration octaédrique.

$+(\mu'^2/2\alpha)$ représente l'énergie quasi élastique de polarisation de OH_2 ($\alpha = 1{,}48.10^{-24}$ C. G. S.).

$U_1(r) = -(C/r^6) + (b_{12}/r^n)$ est l'énergie due aux actions de courte portée ([6]) entre le cation et la molécule OH_2 assimilée à des atomes de gaz rares, en notre cas le néon.

$U_2(r) = -(C'/r^6) + (b_{12}/r^n)$ est l'énergie des actions mutuelles du même type entre les molécules OH_2.

Nous ne pouvons développer ici les calculs qui nous ont permis de déterminer — par la méthode de Lennard Jones ([6]), ([7]) — les valeurs des constantes C, C′, b_{12} et b_2.

Le tableau (II) donne l'ensemble de nos résultats : fréquences observées, énergie de formation U (r_0) en kilocalories par ion-gramme (r_0 étant la distance d'équilibre de l'ion à l'oxygène) et fréquence totalement symétrique ν_1 calculée.

Tableau II.

	$Mg(OH_2)_6$.				$Al(OH_2)_6$.			
	$U(r_0)$.	ν_1.	ν_2.	ν_3.	$U(r_0)$.	ν_1.	ν_2.	ν_3.
Observé...	–	360	315	240	–	525	450	340
Calculé...	350 335*	425	–	–	780 840*	700	–	–

Nous pensons qu'on peut identifier l'énergie d'hydratation du cation avec celle de la fixation autour de celui-ci de la première couche à 6 mol d'eau. Les valeurs marquées d'un astérisque sont prises dans le travail de Bernal et Fowler ([7]).

L'accord entre fréquences observées et calculées, bien qu'il ne soit pas parfait, est satisfaisant, étant données les approximations.

Pour les complexes du magnésium et de l'aluminium le rapport $\nu_1(OH_2)/\nu_1(OD_2)$ des valeurs mesurées donne 1,04. Dans l'hypothèse où — toute chose égale d'ailleurs — seule la masse de H est remplacée par la masse de D, le rapport théorique est 1,05.

Pour les fréquences dégénérées, avec la même hypothèse, on obtient, dans le cas des complexes de l'aluminium :

$$\text{Calculé :}\quad \frac{\nu_2(OH_2)}{\nu_2(OD_2)}=1,04,\qquad \frac{\nu_3(OH_2)}{\nu_3(OD_2)}=1,08;$$

$$\text{Observé :}\quad \frac{\nu_2(OH_2)}{\nu_2(OD_2)}=1,05,\qquad \frac{\nu_3(OH_2)}{\nu_3(OD_2)}=1,08.$$

Nous pensons que cette concordance peut justifier les attributions que nous proposons.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. da Silveira et E. Bauer, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 416; A. da Silveira, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1035; A. da Silveira, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 380.

(2) J.-P. Mathieu, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 896.

(3) R. Lafont, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1481.

(4) M. A. Marques, *Thèse*, Rev. Fac. Ciênc. (Lisboa), 1961.

(5) J. Bernal et R. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.

(6) J. E. Lennard Jones et P. A. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A, 109, 1925, p. 476; J. E. Lennard Jones et B. M. Dent, *Proc. Roy. Soc.*, A, 112, 1926, p. 230; B. A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, A, 168, 1938, p. 264.

(7) V. Hirschfelder, Curtiss et Bird, *Molecular Theory of gases and liquide*, Michigan, 1954, p. 964.

(Faculté des Sciences de Lisbonne, Laboratoire de Physique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nature des produits d'oxydation du manganèse.* Note (*) de MM. **Florent Bouillon** ([1]), **Charles Deville** et Mme **Marcelle Jardinier-Offergeld** ([2]), transmise par M. Jean Timmermans.

On admet généralement qu'il se forme plusieurs oxydes sur le manganèse, soit parce que l'oxyde paraît constitué de plusieurs couches distinctes ([3]), ([4]), soit parce qu'ils sont détectés par rayons X ([3]), ([5]).

Ont été mis en évidence par rayons X ([5]) :

de 500 à 825°C : MnO vert, sous un mélange de $Mn_3O_4 + Mn_2O_3$;

de 825 à 1000°C : MnO vert et MnO noir, sous une couche de Mn_3O_4.

Nous avons complété ces données en déterminant par rayons X et par diffraction électronique la nature des oxydes formés entre 200 et 1000°C.

Le métal oxydé était sous forme de plaquettes d'origine électrolytique (Standard Spectrographique Johnson, Matthey et Co, ou métal déposé au laboratoire).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.

Tableau I.

Domaine de T°C.	Examen par D. E. par réflexion.	Examen par rayons X. Échantillon broyé.
200 à 350......	Mn_3O_4	–
350 à 500......	Mn_3O_4	MnO
600 à 800......	–	$MnO + Mn_3O_4 + Mn_2O_3$ constituant le plus important MnO
900 à 1000......	–	$MnO + Mn_3O_4$ en quantités équivalentes

On constate donc que de 200 à 350°C la diffraction électronique indique la présence en surface du composé Mn_3O_4. C'est un film présentant des teintes d'interférence.

De 350 à 500°C, on trouve toujours Mn_3O_4 en surface (*fig.* 1, tableau II). Les rayons X permettent de détecter un mélange de αMn et de MnO. La masse du film d'oxyde est donc constituée de MnO, il est recouvert d'une fine pellicule de Mn_3O_4 qui passe inaperçue aux rayons X.

De 600 à 800°C, le diagramme de poudre est caractéristique d'un mélange de $Mn + MnO + Mn_3O_4 + Mn_2O_3$.

Au-dessus de 680°C, le manganèse est d'ailleurs sous sa forme β conservée grâce à la trempe.

C'est vers 700°C que Mn_2O_3 est le plus abondant.

MnO reste toujours le constituant principal.

De 900 à 1000°C, on trouve βMn, MnO et Mn_3O_4 : MnO et Mn_3O_4 sont présents en quantités équivalentes.

Mn_2O_3 ne se forme plus à 900°C.

Enfin, si l'on attend l'oxydation complète du manganèse on assiste à la transformation totale de MnO en Mn_3O_4.

TABLEAU II.

R.	I.	d.		d tables.	I tables.
5,2	mF	4,98	Mn_3O_4	4,92	20
8,4	F	3,08	–	3,08	31
9,0	f	2,87	–	2,87	8
9,4	F	2,75	–	2,75	63
10,4	F	2,48	–	2,48	100
10,9	mF	2,37	–	2,36	13
12,6	f	2,05	–	2,03	15
14,4	mF	1,79	–	1,79	18
15,2	f	1,70	–	1,70	5
15,7	f	1,65	–	1,64	5
16,4	mF	1,57	–	1,57	50
16,8	TF	1,54	–	1,54	50
17,9	f	1,44	–	1,44	18
19,3	f	1,34	–	1,34	8
20,4	f	1,27	–	1,28	13
21,3	f	1,21	–	1,24	4
21,8	f	1,17	–	1,19	5
23,1	f	1,12	–	1,12	4

Le tableau III donne les valeurs obtenues au diffractomètre à compteur Geiger.

TABLEAU III.

θ°.	d.	I.	$\frac{I}{I_1}$. Mn_2O_3.		d_T.	$I_T L_T$ [Selwood ([7])] Mn_2O_3.
11°24′	4,90	10	–	Mn_3O_4	4,92	–
14°40′	3,82	22	27	Mn_2O_3	3,82	20
18°18′	3,08	24	–	Mn_3O_4	3,08	–
19°42′	2,87	10	–	–	2,87	–
20°36′	2,75	36	–	–	2,75	–
20°54′	2,71	81	100	Mn_2O_3	2,71	100
22°12′	2,56	36	–	MnO	2,56	–
23°	2,48	33	–	Mn_3O_4	2,48	–
24°12′	2,36	19	23	Mn_2O_3	2,35	20
25°48′	2,22	100	–	MnO	2,22	–
26°42′	2,15	16	–	–	–	–
27°06′	2,12	16	–	Mn	2,10	–
28°30′	2,03	14	–	Mn_3O_4	2,03	–
28°48′	2,01	19	23	$Mn_2O_3 + Mn$	2,00	10
30°12′	1,92	19	–	Mn	1,90	–
31°42′	1,84	17	21	Mn_2O_3	1,84	20
32°36′	1,80	16	–	Mn_3O_4	1,79	–
35°36′	1,66	31	38	Mn_2O_3	1,66	40
38°09′	1,57	45	–	$Mn_3O_4 + MnO$	1,57	–
38°54′	1,54	26	–	Mn_3O_4	1,54	–
42°15′	1,44	14	17	$Mn_2O_3 + Mn_3O_4$	1,44	10
43°06′	1,42	16	20	Mn_2O_3	1,42	20

Sous faible pression partielle d'oxygène (10^{-3} mm Hg), MnO croît sous forme de « whiskers » particulièrement bien développés (*fig.* 2).

Ce phénomène est actuellement à l'étude au laboratoire.



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — D. E. Manganèse électrolytique oxydé 1 h 30 mn à 400°C. p_{O_2} = 760 mm Hg.

Fig. 2. — Manganèse électrolytique oxydé 1 h à 935°C.
p_{H_2} = 760 mm Hg. p_{O_2} partielle voisine de 3.10^{-3} mm Hg.
(G × 8 000).

Conclusions. — Nos résultats ([6]) s'accordent donc mieux avec les nouvelles données de Baldwin et coll. ([5]).

Nous avons détecté trois oxydes dont les caractéristiques cristallographiques concordent avec celles de MnO, Mn_3O_4 et Mn_2O_3.

Le domaine de stabibilité de Mn_2O_3 se situe entre 600 et 800°C.

Au-dessus de 800°C, il disparaît, sa pression de dissociation devient trop élevée.

Mn O est le constituant important à toutes températures.

(*) Séance du 29 mai 1961.

([1]) Associé au Fonds National de la Recherche Scientifique.

([2]) Chargée de Recherches au Fonds National de la Recherche Scientifique.

([3]) R. S. Gurnick et W. M. Baldwin Jr., *Trans. Amer. Soc. Metals*, 42, 1950, p. 308.

([4]) J. Païdassi et A. Echeverria, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 293.

([5]) E. B. Evans, C. A. Phalniker et W. M. Baldwin Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 367.

([6]) M. Jardinier, *Thèse de Doctorat*, Bruxelles, 1956.

([7]) T. E. Moore, M. Ellis et P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 856-866.

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique, Université de Bruxelles.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Dépôt de carbone pyrolytique dans les pores de graphites artificiels à partir de méthane. Influence de la température.* Note (*) de MM. **René Blanchard**, **Louis Bochirol**, **Claude Moreau** et **Joseph Philippot**, transmise par M. Louis Néel.

On montre qu'en dessous de 1 000°C le dépôt de carbone par décomposition de méthane se produit jusqu'à une profondeur de plusieurs dizaines de millimètres dans la porosité de supports graphités, et l'on indique le mécanisme probable de ces réactions.

On sait que, par décomposition thermique de méthane ou d'autres hydrocarbures au contact de surfaces de graphite portées à haute température (1900-2 100°C) on forme une couche superficielle de « pyrographite » dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs millimètres ([1]).

Une étude systématique de ces phénomènes nous a toutefois paru intéressante, les sites « actifs » du graphite pouvant jouer un rôle particulier pour la fixation du carbone, comme il est admis qu'ils le font dans de nombreux cas de chimisorption.

Bien que des essais d'imperméabilisation ([2]) aient montré qu'à 750-800°C la pyrolyse de vapeurs de benzène diluées par de l'azote peut se poursuivre jusqu'à une profondeur de quelques millimètres dans un support carboné poreux, on admet en général qu'avec le méthane la décomposition thermique en dessous de 1000°C ne conduit guère qu'à des dépôts de suies.

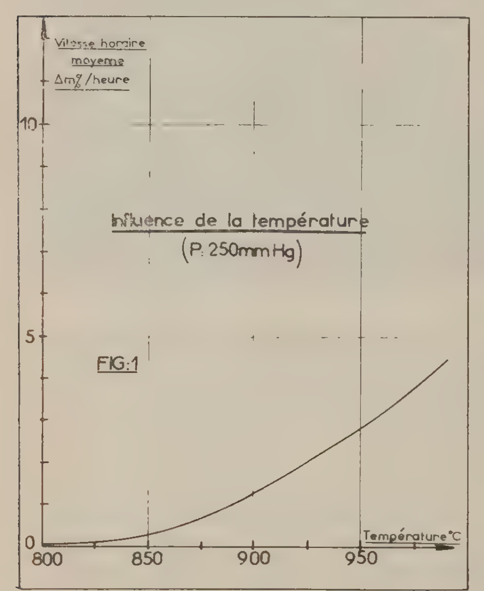
Nous avons pour cela déterminé d'abord par thermogravimétrie, la cinétique du dépôt de carbone sur des plaquettes de graphite artificiel d'épaisseur voisine du millimètre, à partir de méthane pur, entre 800 et 1000°C, pour diverses pressions. Si la vitesse de réaction est négligeable à 800°C, elle est déjà relativement importante à 900°C (*fig.* 1). La quantité de carbone déposé tend vers une limite pour $p = 1$ atm. C'est à cette pression que nous avons étudié l'effet de la température sur la profondeur de pénétration de la réaction.

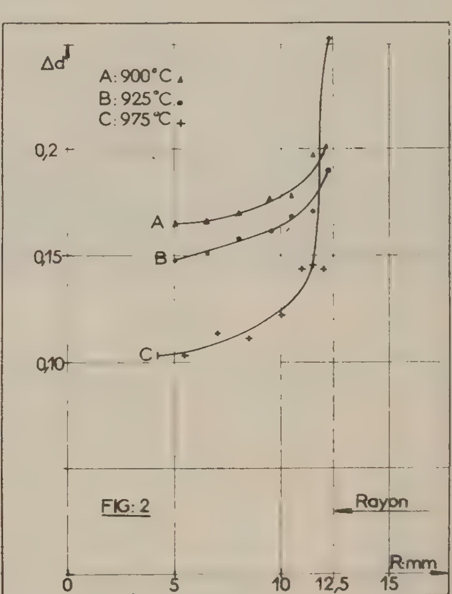
Des échantillons ont été traités dans le méthane à 900, 925 et 975°C pendant des temps calculés d'après la figure 1, pour leur donner une augmentation de masse identique qui a été vérifiée à quelques dixièmes de pour-cent près. L'accroissement local de masse spécifique, déterminé par une méthode classique d'enlèvement de couches successives ([3]) est reporté sur la figure 2.

On remarque l'importance de la profondeur de pénétration du dépôt de carbone; celui-ci a lieu jusqu'au cœur d'un échantillon de diamètre 25 mm. Dans une autre expérience, à 925°C, nous avons mesuré un accroissement de densité atteignant encore 0,12 g/ml à une profondeur de 30 mm.

L'augmentation de masse spécifique est plus importante, et plus uniforme, à 900 et 925°C. L'accroissement superficiel de densité, plus élevé à 975°C, obture au moins partiellement la porosité ouverte périphérique, et réduit la densification en profondeur.

La réaction comporte un double mouvement de fluides dans la porosité : méthane venant de l'extérieur, hydrogène devant s'échapper vers celui-ci. Dans un cas semblable [oxydation : Walker et coll. ([3])] des calculs de diffusion précisant le rôle des transports de masse dans les pores ont été faits. Ils ne sont rigoureux que pour des solides ayant un spectre de pores étroit ([4]), ce qui n'est pas le cas des échantillons que nous avons étudiés.





Nous avons par contre vérifié l'importance de la concentration en hydrogène pour la bonne marche de la réaction : en effet la présence d'une proportion trop élevée de celui-ci modifie profondément le caractère du dépôt. C'est ainsi que la densification est complètement inhibée si la pression partielle d'hydrogène dépasse 20 % : il n'y a plus alors que dépôt de suie. La chimisorption d'hydrogène par le graphite, proche d'un maximum à ces températures ([5]), apparaît comme un facteur fondamental. C'est précisément en assurant en permanence une concentration suffisante en méthane que nous avons obtenu un dépôt de qualité satisfaisante.

Celui-ci est d'une grande dureté, présente l'éclat métallique, et un degré d'organisation déjà élevé pour un carbone déposé à température relativement basse, comme on l'a mis en évidence aux rayons X et par diffraction électronique sur un fragment de couche superficielle formée à 975°C. Le paramètre *c* est supérieur de 3 % à celui du graphite.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. R. G. Brown et W. Watt, *Industrial Carbon and Graphite Conf.*, S. C. I., London, 1958, p. 86.

(2) W. Watt, R. L. Bickerdike, A. R. G. Brown, W. Johnson et G. Hugues, *Nucl. Power*, février 1959, p. 86.

(3) P. L. Walker Jr, Rusinko Jr et L. G. Austin, *Advances in Catalysis*, 11, 1959, p. 184.

(4) A. Wheeler, *Advances in Catalysis*, 3, 1951, p. 250.

(5) J. P. Redmond et P. L. Walker Jr, *J. Phys. Chem.*, 64, n° 9, 1960, p. 1093.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble*).

COUCHES MINCES. — *Conductibilité et effet Hall isotherme des couches minces de cobalt.* Note (*) de MM. **Henri Daridon** et **Antoine Colombani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous donnons les premiers résultats expérimentaux concernant les couches minces de cobalt évaporées sous vide (10^{-6} mm Hg) sur des supports de silice polis optiquement. Nous n'insisterons pas sur les techniques de mesures analogues à celles que nous avons déjà utilisées ([1]).

Très brièvement, nos résultats sont les suivants :

1. Avant tout recuit des lames, l'observation sous vide des propriétés de conductibilité montre :

a. des phénomènes d'évolution de la résistance en fonction du temps qui sont identiques à ceux observés sur le nickel, d'ailleurs retrouvés par F. Savornin ;

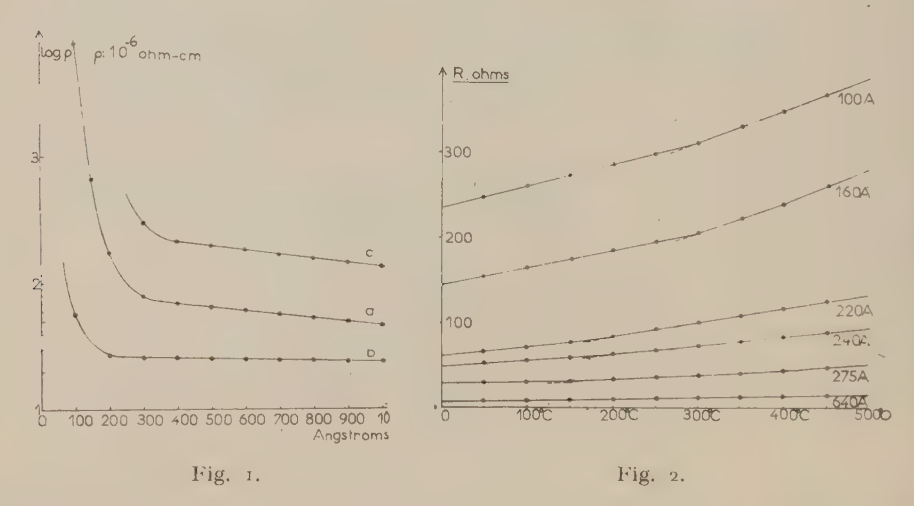


Fig. 1. Fig. 2.

b. la courbe de résistivité-épaisseur (épaisseurs supérieures à 100 Å) affecte l'allure classique (*fig.* 1 *a*). La résistivité à 1000 Å vaut encore neuf fois celle du cobalt usuel.

2. Des phénomènes nouveaux apparaissent lorsqu'on élève la température du dépôt sous vide (*fig.* 2). Les courbes de résistivité tracées en fonction de la température présentent des changements de pente parfaitement réversibles et situés entre 200 et 300°C. Il s'agit là certainement de la manifestation électrique (pour des couches minces) des changements de structure hexagonal ⇄ cubique du cobalt. Ce phénomène de cristallisation a déjà été mis en évidence par Trillat ([2]), puis F. Savornin ([3]). Le phénomène électrique d'ailleurs s'accentue lorsque l'épaisseur décroît tandis qu'il disparaît au-dessus de 600 Å. Il semble qu'aux faibles épaisseurs

la proportion de cobalt hexagonal soit plus élevée que celle du cubique et peut-être même seule existante. Par contre, à partir de 600 Å, les deux phases existent certainement dès la formation du dépôt, ce qui atténue et même efface toute singularité dans la courbe $R = f(t)$. Nous nous proposons de faire d'ailleurs une étude systématique dans ce sens au diffractographe.

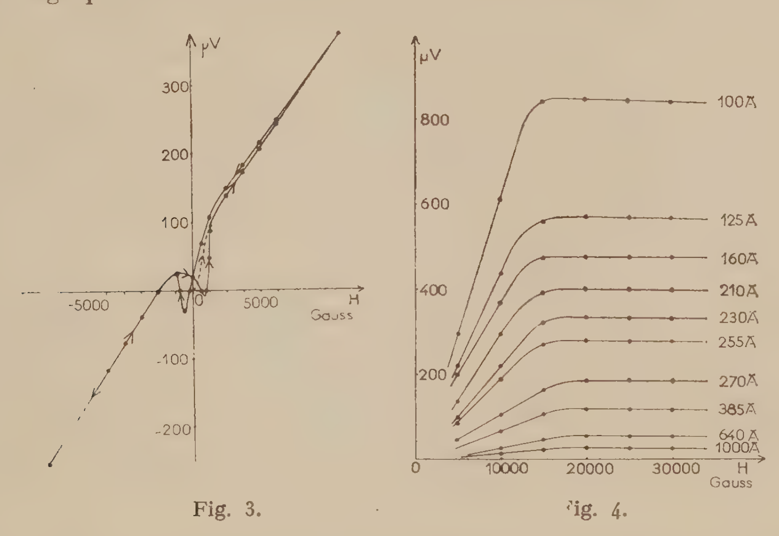


Fig. 3. Fig. 4.

Après recuit, la courbe résistance-épaisseur (*fig.* 1 *b*) indique que le dépôt atteint dès 200 Å une résistivité constante de $23.10^{-6}\ \Omega.cm$ (comme pour nos dépôts de nickel ou de fer, cette valeur est trois fois et demi environ celle du métal origine).

3. Effet Hall perpendiculaire (intensité d'alimentation : 1 mA). — *a. Champs faibles.* — Dans les champs faibles la force électromotrice

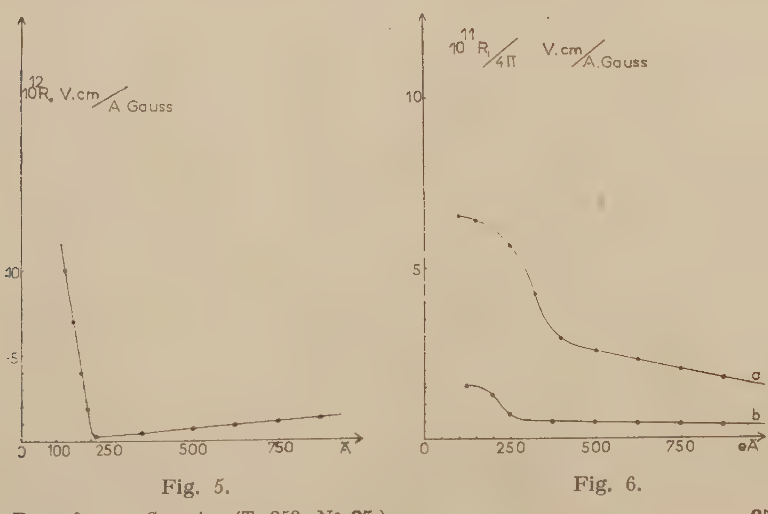


Fig. 5. Fig. 6.

de Hall à température ambiante tracée en fonction du champ pour le cobalt non recuit, pour des épaisseurs inférieures à 600 Å, affecte l'allure générale donnée par la figure 3. Cette courbe parfaitement reproductible et réversible indique des inversions d'effet Hall qui, à première vue, paraissent attribuables à la présence des deux phases cubique et hexagonale. Ces inversions se produisent pour des champs pouvant atteindre 2 000 gauss.

Après recuit le phénomène disparaît, la courbe part normalement de l'origine.

b. Champs forts. — Pour des champs supérieurs à 5 000 gauss, les courbes d'effet Hall en fonction du champ (champ maximal : 33 000 gauss) sont représentées pour différentes épaisseurs par la figure 4. Le signe de l'effet Hall est positif, mais il est évident que ces courbes ne passent pas par l'origine. La constante ordinaire R_0 est négative, phénomène déjà connu et expliqué pour le cobalt massif.

Enfin les variations de R_0 (dépôt non recuit), déterminées expérimentalement à partir des courbes de la figure 4 en fonction de l'épaisseur, sont indiquées par la figure 5. Comme pour le nickel et le fer, il y a un minimum. Dans le cas du cobalt il est situé entre 200 et 250 Å. A partir de 750 Å on retrouve pour R_0 la valeur attribuée au cobalt usuel : $-1{,}3 . 10^{-12}$. Enfin les variations de R_1 sont représentées sur la figure 6. Elles décroissent fortement quand augmente l'épaisseur.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. COLOMBANI et P. HUET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1344.

(2) J.-J. TRILLAT, *Congrès de Microscopie électronique*, Toulouse, 1955, C. N. R. S.

(3) F. SAVORNIN, *Thèse*, Faculté des Sciences de l'Université d'Alger, 18 juin 1960.

(*Laboratoire de Physique des Couches Minces, Faculté des Sciences de Caen.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiel normal de l'électrode* Ag/Ag Cl *dans le n-propanol*. Note (*) de MM. **André Tézé** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le potentiel normal de l'électrode Ag/AgCl, dans le *n*-propanol a été mesuré à 20 et 25°C, en utilisant une pile sans jonction liquide.

La détermination du potentiel normal dans les solvants non aqueux a été effectuée dans quelques alcools et cétones à la température de 25°C. Dans l'éthanol, en particulier, un certain nombre de valeurs ont été publiées ces dernières années ([1]) à ([7]); elles se situent entre — 0,0700 et — 0,0884 V. Dans l'isopropanol une seule mesure a été donnée par Izmaïlov ([8]) ($\pi^0 = -0,109$ V) alors qu'il indique — 0,132 pour le *n*-butanol valeur que Rhyzhkov et Sukhotin ([9]) trouvent égale à — 0,143 V.

Par contre à 20°C, aucune expérience ne semble avoir été effectuée.

Dans le but d'une détermination des produits d'autoprotolyse du propanol, de l'éthanol et de l'isopropanol aux deux températures 20 et 25°, nous avons mesuré ce potentiel normal de l'électrode Ag/AgCl en utilisant la chaîne d'électrode suivante :

(1) $\quad$ Pt, H_2 | HCl dans C_3H_7OH | Ag Cl | Ag

dont la force électromotrice est représentée par la formule

$$E = \pi^0_{AgCl} - \frac{2RT}{F}\,\mathrm{Log}\, m_{HCl} - \frac{2RT}{F}\,\mathrm{Log}\,\gamma^{\pm}_{HCl}.$$

Les résultats obtenus pour différentes concentrations molales en HCl sont consignés dans le tableau I.

Tableau I.

t (°C).	m.	$\log m$.	$2k\log m$.	E.	$\sqrt{m}$.	$E+2k\log m$.	Y.
20...	0,001 23	—2,910	—0,338 0	0,259 0	0,035	—0,079 0	—0,093 0
	0,011 55	—1,937	—0,225 5	0,169 5	0,107	—0,056 0	—0,099 0
	0,018 7	—1,728	—0,201 0	0,153 0	0,136	—0,048 0	—0,103 0
	0,037 4	—1,427	—0,166 0	0,130 0	0,193	—0,036 0	—0,113 5
	0,093 3	—1,030	—0,120 0	0,101 0	0,306	—0,019 0	—0,141 5
25...	0,003 44	—2,463	—0,292 0	0,212 0	0,0585	—0,080 0	—0,104 5
	0,006 88	—2,162	—0,256 0	0,185 0	0,083	—0,071 0	—0,105 5
	0,017 2	—1,765	—0,209 0	0,150 5	0,131	—0,058 5	—0,113 0
	0,034 4	—1,464	—0,173 0	0,126 5	0,185	—0,046 5	—0,123 0
	0,069 5	—1,156	—0,137 0	0,103 0	0,264	—0,034 0	—0,143 0

$$k = 2,303\,\frac{RT}{F}, \qquad \mu = m_{HCl}.$$

Pour atteindre les potentiels normaux, il est nécessaire d'extrapoler les résultats à force ionique nulle : la méthode classique qui consiste à porter

la fonction E + (2RT/F) Log m en fonction de $\sqrt{\mu}$ (*fig.* 1) ne convient pas car l'extrapolation n'est pas linéaire dans les solvants de permittivité relative assez faible. Nous avons préféré utiliser la fonction

$$Y = E + \frac{2RT}{F} \operatorname{Log} m + \frac{2RT}{F} \operatorname{Log} \gamma^{\pm}_{HCl} = f(\mu),$$

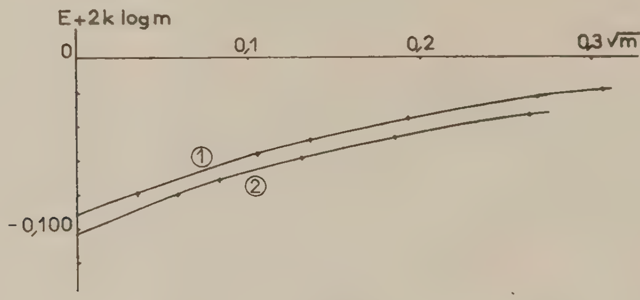


Fig. 1.

en calculant le coefficient d'activité moyen $\gamma^{\pm}$ par la formule de Debye et Huckel :

$$-\log \gamma^{\pm} = (\varepsilon T)^{-\frac{3}{2}} 1,283.10^{-6} (2\,d)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\mu}$$

(ε, permittivité relative; T, température absolue; d, densité du solvant et $\mu = 1/2 \sum m_i z_i^2$, force ionique).

Cette fonction est pratiquement linéaire comme le montre la figure 2.

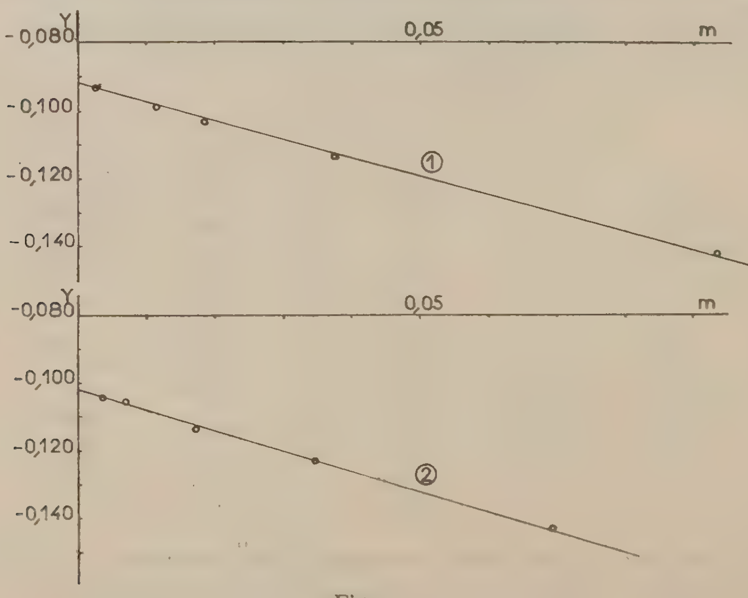


Fig. 2.

Les résultats obtenus ainsi pour π^0_{AgCl} figurent dans le tableau II, dans lequel nous avons également indiqué les résultats obtenus pour l'éthanol et l'isopropanol par la même méthode. Pour ces deux derniers solvants, les potentiels normaux à la température de 20°C n'avaient pas encore été mesurés à notre connaissance.

TABLEAU II.

t(°C)	20.		25.	
E_0	*m.*	*c.*	*m.*	*c.*
Propanol	−0,092	−0,103	−0,102	−0,1135
Éthanol	−0,065	−0,077	−0,0723	−0,0848
Isopropanol	−0,0995	−0,1117	−0,122	−0,1345

Dans ce tableau *m* représente la molalité et *c* la molarité.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) H. S. HARNED et B. B. OWENS, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, New York, 1950.
(2) J. W. WOOLCOCK et H. HARTLEY, *Phil. Mag.*, (7), 5, 1928, p. 1133.
(3) H. S. HARNED et R. W. EHLERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1350.
(4) E. F. SIECKMANN et E. GRÜNDWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3855.
(5) I. M. MUKHERJEE, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1042.
(6) H. TANIGUICHI et G. Z. JANZ, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 688.
(7) C. L. LE BAS et M. C. DAY, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 465.
(8) N. H. IZMAÏLOV et V. V. ALEKSANDROV, *Zhur. Fiz. Khim*, 31, 1957, p. 2619.
(9) E. M. RHYZHKOV et A. M. SUKHOTIN, *Zhur. Fiz. Khim*, 34, 1960, p. 1402.

(*Laboratoire de Chimie IV, P. C. B.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation et copolymérisation cationiques de l'anéthole.* Note de M. **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation du trans-anéthole à basse température dans le toluène, amorcée par l'éthérate de fluorure de bore, a permis d'obtenir des polyanétholes solubles de très hauts poids moléculaires. La copolymérisation de l'anéthole est possible avec de nombreux monomères.

La polymérisation cationique de l'anéthole, amorcée par le tétrachlorure de titane, a été réalisée par Staudinger et Brunner (1) en solution dans le benzène, et par Staudinger et Dreher (2) en solution dans le toluène à —78°. Après fractionnement, ils ont obtenu des échantillons dont la masse moléculaire pouvait atteindre 24 000. Un polymère préparé par nous dans les conditions indiquées par ces auteurs (2) a une viscosité intrinsèque $[\eta]$ de 0,178. Sa température de ramollissement au microscope à platine chauffante est $t^0_r = 230\text{-}260^0$.

Muller et coll. (3) ont effectué la polymérisation par le tétrachlorure de titane dans le benzène à la température ordinaire, et obtenu un polymère de très bas poids moléculaire ($t^0_r = 100^0$). Secci et Mameli (4) ont amorcé la polymérisation par le fluorure de bore. Nous avons répété la polymérisation effectuée à —78° en solution dans l'éther de pétrole, qui leur avait donné les plus hauts poids moléculaires, et nous avons obtenu un polymère de $[\eta] = 0{,}135$ et $t^0_r = 255\text{-}265^0$.

Nos études sur la polymérisation de l'indène à basse température (5) nous avaient conduit à la préparation de copolymères de l'indène avec l'anéthole ayant des masses moléculaires élevées ($[\eta] > 1$). Cependant, l'homopolymérisation de l'anéthole à basse température et dans des solvants de constante diélectrique élevée, par des initiateurs donnant des copolymères de hauts poids moléculaires, donne des polyanétholes insolubles, même à chaud, dans tous les solvants usuels. C'est le cas pour la polymérisation en solution dans le chlorure de méthylène par BF_3, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $BF_3—(C_2H_5)_2O$ (*voir* tableau I), et même pour la polymérisation dans le toluène par $TiCl_4$.

L'insolubilité de ces polymères doit vraisemblablement être attribuée à une réticulation résultant de branchements formés par l'attaque cationique des noyaux benzéniques portant le groupement méthoxy.

Alors que la polymérisation par l'éthérate de fluorure de bore dans le chlorure de méthylène donne des polymères insolubles, la polymérisation par le même catalyseur dans le toluène ou dans le chloroforme à basse température peut donner des polymères solubles dont les masses moléculaires sont au minimum de plusieurs centaines de 1000 ($[\eta] > 1$). Ces polymères présentent une faible cristallinité aux rayons X, qui augmente

TABLEAU I.

Influence du solvant et du catalyseur sur la polymérisation de l'anéthole.

Anéthole (mole/l).	Solvant.	Catalyseur (mole/l).	t (°C).	Durée (mn).	Rdt (%).	[η] (100 ml/g).
0,86...	CH_2Cl_2	0,02 $TiCl_4$	—72	5	18	Insol.
		0,02 $SnCl_4$	—62	40	5,6	»
0,43...	CH_2Cl_2	BF_3	—72	40	100	»
		0,062 BF_3, Et_2O	—72	60	23	»
0,43...	$CHCl_3$	»	—42	120	9,5	0,42
0,43...	Toluène	»	—42	120	7,7	0,38
		»	—72	120	16	0,97
		0,125 »	—72	120	23	1,33
		» »	—72	240	32	1,45
		BF_3	—72	70	14	0,215

par gonflement dans un solvant cristallisant. Il est remarquable que le fluorure de bore donne des masses moléculaires bien plus basses que son éthérate.

L'âge de l'initiateur a une grande influence sur les résultats obtenus. Ceux indiqués dans le tableau I ont été obtenus avec un éthérate de fluorure de bore distillé depuis plusieurs mois. Le rendement et la masse moléculaire croissent avec le temps passé depuis la distillation de l'initiateur. Ils ne sont assez reproductibles que pendant quelques jours, et les séries de résultats qui suivent sont relatives à un initiateur utilisé dans la semaine suivant sa distillation ($É_{760}$ 125°). Le trans-anéthole utilisé est un produit commercial redistillé; n_D^{20} 1,5612.

L'accroissement de la concentration en initiateur augmente le rendement et la masse moléculaire (*voir* tableau I). Le tableau II montre l'influence de la concentration en monomère sur le rendement et sur la viscosité intrinsèque.

TABLEAU II.

Influence de la concentration en monomère.

Polymérisation réalisée à —72° dans le toluène, durant 2 h.
Concentration en BF_3, $(C_2H_5)_2O$: 0,125 mole/l.

Anéthole (mole/l).	Rdt (%).	[η] (100 ml/g).
0,215	2,6	0,51
0,43	4	0,72
0,86	2,8	0,55

TABLEAU III.

Influence de la température de polymérisation.

Solvant : toluène, concentration en anéthole : 0,43 mole/l;
concentration en BF_3, $(C_2H_5)_2O$: 0,125 mole/l. Durée de la polymérisation : 2 h.

Température (°C).	Rdt (%).	[η].	t_r^0.
0	6	0,140	250-260
—20	5	0,190	260-270
—42	11,2	0,403	280-292
—72	6,4	0,820	310-320

Le tableau III indique l'influence de la température sur la viscosité intrinsèque et le point de ramollissement t^0_r du polymère : la masse moléculaire croît considérablement quand la température s'abaisse.

Copolymérisation de l'anéthole. — Elle a été réalisée avec des monomères donnant habituellement de hauts polymères par polymérisation cationique : indène, coumarone, α-méthylstyrolène, styrolène, éther vinylisobutylique. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Copolymérisation de l'anéthole à — 72°.

2e monomère.	Concentration de chaque monomère (mole/l).	Catalyseur (mole/l).	Solvant.	Durée (mn).	Rdt (%).	[η].	Teneur du copolymère en anéthole.
Styrolène.....	0,215	0,01 $TiCl_4$	CH_2Cl_2	30	79	0,15	69
α-méthylstyrolène.......	»	»	»	5	76	0,08	61
Coumarone...	»	»	»	5	60	0,79	–
Éther isobutylvinylique...	»	0,0625 BF_3, Et_2O	Toluène	30	38	0,29	28
Indène.......	»	0,01 $SnCl_4$	–	60	2	–	–
Indène.......	»	0,01 $SnCl_4$	CH_2Cl_2	5	22	0,43	54
Indène.......	0,43	0,0625 BF_3, Et_2O	»	60	12	0,41	52
Indène.......	»	0,02 $TiCl_4$	»	5	100	0,40	–
Indène.......	0,215	BF_3	»	5	59	0,62	–

L'indène et la coumarone sont les seuls monomères donnant des copolymères d'assez hauts poids moléculaires. Il est intéressant de remarquer le très bas poids moléculaire obtenu dans le cas de la copolymérisation avec l'α-méthylstyrolène, alors que l'indène comme la coumarone donnent avec lui de hauts polymères. Les réactions de transfert du proton de l'ion carbonium d'un monomère à l'autre sont vraisemblablement responsables de l'abaissement considérable des masses moléculaires observé dans certains cas en copolymérisation cationique.

(1) STAUDINGER et BRUNNER, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 972.
(2) STAUDINGER et DREHER, *Ann.*, 517, 1935, p. 73.
(3) MÜLLER, TOLDY et VAN RAEZ ZOLTAN, *Ber.*, 77, 1944, p. 777.
(4) SECCI et MAMELI, *Ann. di Chimica*, 47, 1957, p. 580.
(5) SIGWALT, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Moscou, 1960 (*J. Pol. Sc.*) (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique de quelques dérivés mono et polyméthylés du butadiène-1.3.* Note (*) de MM. **André Julg** et **Jean-François Labarre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre des recherches magnéto-optiques effectuées par l'un d'entre nous sur les systèmes conjugués en série aliphatique, nous avons été conduits à déterminer les caractéristiques électroniques de quelques dérivés méthylés du butadiène-1.3.

Les calculs ont été effectués dans l'approximation de la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques sans recouvrement. Nous avons utilisé comme intégrales coulombiennes pour les atomes de carbone non substitués la même valeur α. Pour intégrales d'échange entre deux atomes de carbone non substitués, nous avons adopté : β pour les liaisons « doubles » et 0,64 β pour la liaison « simple ». Afin de rendre compte de l'effet perturbateur des groupements méthyles, plutôt que d'introduire le traitement classique connu sous le nom d'hyperconjugaison, nous avons préféré faire appel au procédé plus logique précédemment décrit (1) et utilisé avec succès par l'un d'entre nous (2) : celui-ci consiste d'une part à adopter pour valeurs des intégrales coulombiennes correspondant aux atomes substitués les quantités

$$\alpha_i = \alpha + \delta_i \beta$$

(avec $\delta_i = -0{,}1$ par méthyle porté par l'atome considéré), et d'autre part à modifier l'intégrale d'échange entre les atomes i et j porteurs d'électrons π en la multipliant par le facteur $[1 + (\delta_i + \delta_j)/2]$ pour les liaisons « doubles ». Pour la liaison « simple », si β' est l'intégrale d'échange correspondant à la molécule non substituée, nous avons adopté, pour tenir compte de la décroissance de la perturbation, le facteur $1 + [(\delta_i + \delta_j)/2](\beta'/\beta)$.

Tous les calculs ont été effectués dans l'hypothèse de la planéité des molécules étudiées. Nous avons de plus supposé que les distances interatomiques étaient les mêmes pour tous les dérivés.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Molécule.	Charges électriques.				Indices de liaison.			Énergie de la première transition N → V.
	q_1.	q_2.	q_3.	q_4.	l_{12}.	l_{23}.	l_{34}.	
$CH_2=CH-CH=CH_2$	1,000	1,000	1,000	1,000	0,951	0,302	0,951	1,460 |β|
$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	0,942	1,047	0,998	1,013	0,948	0,312	0,950	1,411 |β|
$(CH_3)_2C=CH-CH=CH_2$	0,878	1,099	0,996	1,028	0,941	0,323	0,948	1,361 |β|
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$	0,955	1,044	1,044	0,955	0,947	0,318	0,947	1,367 |β|
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	1,048	0,953	1,002	0,997	0,952	0,304	0,952	1,424 |β|
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	1,046	0,954	0,954	1,046	0,954	0,300	0,954	1,395 |β|

Discussion des résultats. — 1. On constate que les charges électroniques πq_i cessent d'être unitaires, l'effet des groupements méthyles étant de « repousser » les électrons π. L'effet produit est, pour une position donnée, proportionnel au nombre de substituants méthyles.

2. Les indices de liaison demeurent pratiquement les mêmes que ceux du butadiène-1.3 : 0,94 à 0,95 pour la liaison « double » et 0,30 à 0,32 pour la liaison « simple », ce qui justifie l'hypothèse faite au début de ce calcul, à savoir que la géométrie de l'ensemble de ces composés est la même. D'autre part, on voit qu'un méthyle terminal provoque un affaiblissement de l'indice de la liaison « double » adjacente alors qu'un méthyle en position 2 a un effet contraire sur celle-ci.

3. Au point de vue spectral, tous les dérivés étudiés présentent un effet bathochrome significatif par rapport au butadiène-1.3. L'effet des méthyles pour une position donnée est pratiquement constant et additif. Les déplacements calculés sont en bon accord avec l'expérience [3] comme le montre le tableau suivant :

Molécule.	Énergie calculée de la première transition N → V.	λ_{max} expérimentale (mµ).
Butadiène-1.3	$1,460 \vert\beta\vert$	217
Méthyl-2 butadiène-1.3	$1,424 \vert\beta\vert$	220
Méthyl-1 butadiène-1.3	$1,411 \vert\beta\vert$	223
Diméthyl-2.3 butadiène-1.3	$1,395 \vert\beta\vert$	226
Diméthyl-1.4 butadiène-1.3	$1,367 \vert\beta\vert$	227
Diméthyl-1.1 butadiène-1.3	$1,361 \vert\beta\vert$	–

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. Julg, *Cours de Chimie théorique*, C. P. R., Aix-en-Provence, 1re éd., 1959, p. 179.

(2) A. Julg et C. Fournon, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 597.

(3) R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1123; 64, 1942, p. 72 et 76.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences de Marseille* et *Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Les effets de l'oxyde azotique dans la combustion de l'éthane ou de l'ammoniac dans l'oxyde azoteux.* Note de MM. **Michel Destriau** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Les déterminations cinétiques relatives à l'auto-inflammation de mélanges d'éthane ou d'ammoniac avec l'oxyde azoteux, auxquels on ajoute différentes quantités d'oxyde azotique, montrent que cet oxyde azotique agit, suivant sa concentration, soit comme promoteur, soit comme inhibiteur.

1. Dans une Note précédente [1] nous avons montré que, par addition d'oxyde azotique aux mélanges de propane et d'oxyde azoteux, on pouvait abaisser les valeurs de la pression limite au-dessus de laquelle se produit une inflammation spontanée du mélange gazeux considéré, ceci pour des températures supérieures à 850°C. Nous avons repris ce travail dans le cas des mélanges d'éthane et d'oxyde azoteux dont nous connaissons déjà les limites sans oxyde azotique [2], ceci dans les mêmes conditions expérimentales (cuve cylindrique en silice transparente, de 80 mm de longueur et 19 mm de diamètre intérieur.)

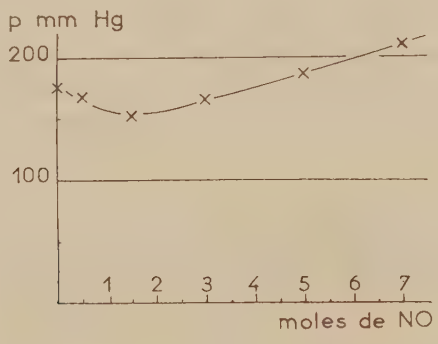


Fig. 1.

Nous avons mesuré les pressions limites, P, pour toute une série de mélanges C_2H_6-N_2O-NO, de 800 à 950°C. De la valeur de P à 850°C, nous avons retranché la pression due à NO, ce qui donne la pression p, due seulement au mélange C_2H_6-NO_2. La figure 1 donne les valeurs de p, dans le cas des mélanges $C_2H_6 + 14\, N_2O + n\, NO$ à 850°C. On voit que des additions de NO abaissent d'abord, puis relèvent ensuite, les pressions limites. Nous avions déjà noté, dans le cas des mélanges propane-oxyde azoteux, un léger abaissement par NO de la pression limite [1]. Le fait nouveau est la mise en évidence, ou du moins la mise en évidence très nette, du relèvement de la pression limite, P, par addition de plus grandes quantités de NO.

2. De même, connaissant déjà les pressions limites des mélanges NH_3-N_2O (3), nous avons étudié leur modification par des additions de NO. Les résultats obtenus peuvent être représentés par des courbes telles que celles de la figure 2, donnant les variations de la pression limite P (due à NH_3, N_2O et NO) suivant les valeurs de la température.

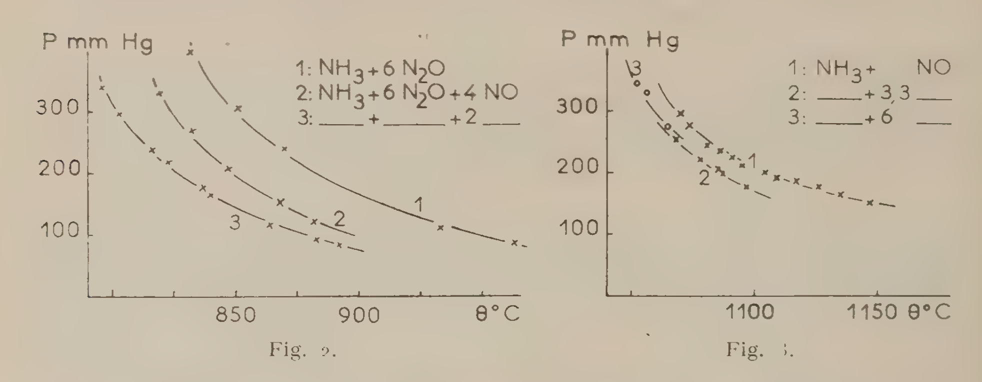


Fig. 2. Fig. 3.

3. Cependant pour de plus grandes quantités de NO, on voit se relever les pressions limites, celles des mélanges NH_3-NO (*fig.* 3) étant relativement importantes.

En résumé, dans les différents cas étudiés, NO agit comme promoteur tant que sa concentration demeure inférieure à une valeur au-dessus de laquelle il agit comme inhibiteur. Comme dans la Note précédemment citée (1), on peut attribuer l'effet promoteur à la catalyse par NO de la dissociation de N_2O et l'effet inhibiteur à l'inhibition de processus radicalaires.

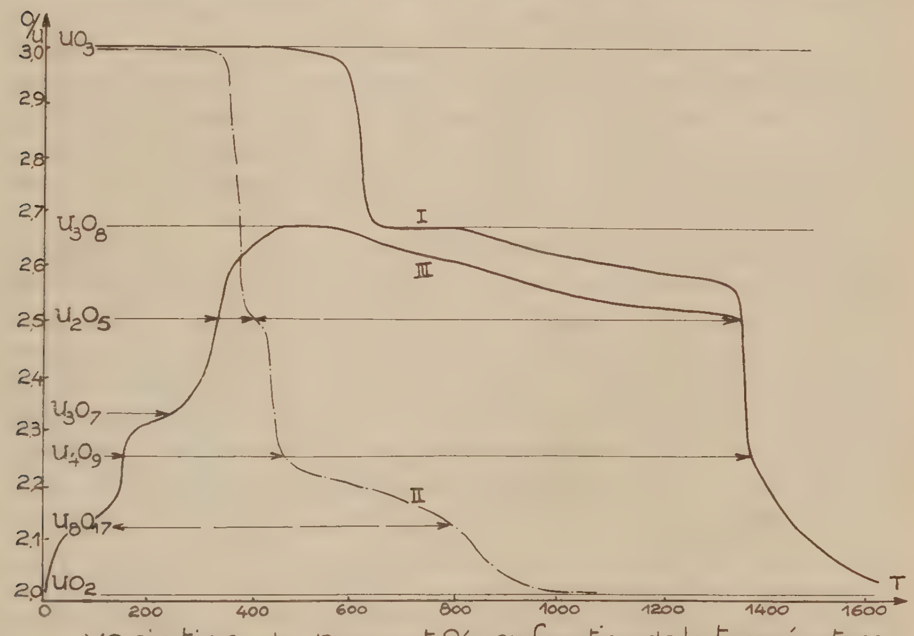
(1) M. Destriau et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3022.
(2) M. Destriau et F. Delpech, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 1006.
(3) M. Destriau et D. Cladé, *J. Chim. phys.*, 56, 1959, p. 936.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Domaines de stabilité thermique des différents oxydes d'uranium en présence d'oxygène et d'hydrogène.* Note (*) de M. **Pierre Margotin**, Mme **Walter Stuckens** et M. **Roger Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Bien que les oxydes d'uranium aient suscité de fort nombreuses recherches (1) à (10), il est encore impossible à l'heure actuelle, en s'appuyant d'une part sur la valeur du rapport O/U et d'autre part sur l'examen des structures, de proposer une systématique.

Nous avons essayé de saisir la filiation des différentes phases en étudiant l'évolution thermique (vitesse : 150°/h) d'oxydes d'uranium par l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale, soit en atmosphère



Variation du rapport O/U en fonction de la température

I : calcination de UO_3 - II : Réduction de UO_3 - III : Oxydation de UO_2

d'oxygène, soit en atmosphère d'hydrogène. Les résultats obtenus dans l'un et l'autre cas, joints à l'examen des diagrammes X, permettent de restituer l'histoire thermique des oxydes d'uranium. Nos échantillons ont été obtenus à partir d'uranate d'ammonium : $U_4O_{13}(NH_4)_2$, de pureté nucléaire (bore < 1.10^{-6}). La calcination dans l'air à 450°C donne UO_3, alors que UO_2 est obtenu par réduction par l'hydrogène à 950°C, soit de UO_3, soit de l'uranate d'ammonium.

En atmosphère d'oxygène (courbe I) UO_3 est stable jusqu'à 400°C,

température à laquelle il commence à perdre de l'oxygène sans changer de structure, pour se transformer en U_3O_8 à 600°C, forme qui perd progressivement de l'oxygène pour tendre vers UO_2 à très haute température. En présence d'hydrogène (courbe II) UO_3 est réduit en U_2O_5 à 350°C, puis apparaît, à 400°C, U_4O_9 qui se transforme progressivement en U_8O_{17} à 800°C puis en UO_2 vers 1000°C.

En atmosphère d'oxygène (courbe III) le bioxyde d'uranium, de couleur orange, s'oxyde très rapidement en U_8O_{17}, brun, à la température ambiante. A 125°C, U_8O_{17} s'oxyde et donne U_3O_7 qui tend vers U_3O_8 à partir de 300°C; mais la zone d'instabilité de U_3O_8 est atteinte à 600°C et la composition évolue vers U_2O_5 pour donner UO_2 à très haute température.

Les rayons X permettent de définir trois phases. L'une s'étend de UO_2 à U_3O_7, de structure cubique, elle évolue vers une structure quadratique quand le rapport O/U augmente. La seconde, de structure orthorhombique, s'étend de U_2O_5 à U_3O_8. La troisième correspond à l'oxyde UO_3.

L'examen des courbes I, II et III qui donnent le rapport O/U en fonction de la température, révèle une évolution rapide lors du passage d'une structure à l'autre, alors que les transformations sans changement de phase se réalisent lentement. Ces différences dans la cinétique de l'évolution se marquent dans la différence d'allure des anomalies enregistrées à l'analyse thermique différentielle.

La connaissance du domaine U_2O_5-U_3O_8 est extrêmement importante du point de vue analytique : U_3O_8 n'existe que dans un domaine de température très étroit. Or le dosage gravimétrique d'uranium se fait par calcination de UO_3 ou de l'uranate d'ammonium, la détermination de l'écart à la stœchiométrie d'un bioxyde d'uranium se fait par traitement dans l'oxygène : ces traitements devant conduire à l'oxyde U_3O_8. Il ne s'agit pas d'appliquer une « haute température » mais d'adopter un mode opératoire rigoureux, définissant la température et le temps de l'opération, qui amène l'uranium en un oxyde de composition chimique parfaitement connue.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) J. J. Katz et E. Rabinovitch, *The Chemistry of Uranium*, National Nuclear Energie Series, Div. VIII, vol. 5, New York, 1951.

(2) Hering et Perio, *Bull. Soc. Chim.*, mars-avril 1952, p. 351.

(3) F. Grønvold, *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1955, p. 1-357.

(4) G. A. Sidorenko, *Geokhimia S. S. S. R.*, 1958, p. 1-22.

(5) K. Q. Bagley et D. S. Oliver, *United Kingdom Atomic Energy Authority* (rapport privé), 1959.

(6) A. Bel, R. Delmas et B. François, *J. Matériaux nucléaires*, octobre 1959, p. 259.

(7) G. Imarisio, *Energia Nucleare*, 7, n° 7, 1960, p. 470.

(8) K. J. Notz et M. G. Mendel, *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 14, 1960, p. 55.

(9) S. Steeb, *J. of Nuclear Materials*, 3, n° 2, 1960, p. 235.

(10) *Research Report* n° MD 207 (privé), Department of Mines and Technical Surveys, Mines Branch, Ottawa, Canada.

(*Laboratoire Central de Recherches*, 95, *rue Danton*, *Levallois*, *Seine*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action du protochlorure de soufre sur les amines.* Note (*) de MM. **André Guillemonat** et **Jean-Louis Chevalier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Contrairement aux amines aliphatiques qui, par action du protochlorure de soufre, conduisent à des dérivés de S_4N_2, l'aniline donne un dérivé $(S_5NC_6H_5)_x$.

Par action du protochlorure de soufre sur l'éthylamine en solution dans l'éther R. Lévi [1] a obtenu un produit cristallisé répondant à la formule (I), avec $R = C_2H_5$:

```
      /S—S\                    C6H11       C6H11       C6H11
R—N<       >N—R                 |           |           |
      \S—S/               S—N—S—S—N   S—S—N—S
       (I)                          (II)
```

M. Becke Goehring et H. Jeune [2] ont étendu cette réaction à la cyclohexylamine et à la benzylamine et isolé des produits cristallisés de mêmes structures que (I), avec $R = C_6H_{11}$ et $R = C_6H_5—CH_2$.

En opérant dans l'hexane et avec la cyclohexylamine nous avons retrouvé le produit cristallisé décrit par les précédents auteurs, mais le produit le plus abondant était constitué par une huile rouge répondant sensiblement à la formule $(S_2NC_6H_{11})_x$ qui semble être un composé linéaire auquel on pourrait attribuer la structure (II).

Il paraissait intéressant de voir ce que donnerait l'action du protochlorure de soufre sur l'aniline. Nous n'avons pu isoler aucun produit cristallisé mais seulement une huile rouge de composition élémentaire $(S_5NC_6H_5)_x$; analyse (%) : S 63,5; N 5,3; C 30,0; H 2,6 (total : 101,4). Théorie : S 63,76; N 5,57; C 28,66; H 1,99.

Il semble donc que l'aniline contrairement aux amines aliphatiques ne donne pas de dérivés cycliques ou linéaires de S_4N_2 mais un dérivé du nitrure de soufre S_5N. A notre connaissance, ce type de composé n'a jamais été signalé.

Partie expérimentale. — *Action du protochlorure de soufre sur la cyclohexylamine.* — On fait tomber une solution de cyclohexylamine, 100 g; hexane, 500 ml dans une solution de 50 g de S_2Cl_2, 1000 ml d'hexane avec une agitation énergique. La réaction qui dure 4 h est athermique et s'effectue à la température ambiante. Par filtration on élimine un précipité formé principalement de chlorhydrate de cyclohexylamine. Le filtrat concentré à 500 ml est chromatographié sur alumine, élution à l'hexane.

Les premières fractions fournissent une huile rouge (18 g) qui fonce et s'épaissit rapidement à l'air. L'analyse élémentaire (%) donne S 43,6; N 7,5; C 43,2; H 6,5 (total : 100,8). Théorie pour $(S_2NC_6H_{11})_x$: S 39,76;

N 8,68; C 44,68; H 6,87. Le spectre infrarouge de cette huile comporte les bandes 1260, 1050, 952 et 895 cm^{-1}, caractéristiques du cycle cyclohexyl.

Les dernières fractions de la chromatographie fournissent un produit solide jaune pâle (3,5 g) qui, recristallisé dans le benzène, fond à 131°C. Becke Goehring et H. Jeune ([2]) indiquent 129°. Vers 140°C, ce produit se décompose en une huile rouge. L'analyse élémentaire (%) donne S 39,2; N 8,7; C 45,2; H 6,8. Une cryoscopie dans le benzène donne pour la masse moléculaire 340 et 350. Il s'agit donc bien de $S_4N_2(C_6H_{11})_2$ (masse molaire théorique : 322).

Action du protochlorure de soufre sur l'aniline. — On opère comme précédemment en utilisant 58 g de S_2Cl_2 pour 120 g d'aniline. La chromatographie sur alumine donne pour les premières fractions une huile rouge (4 g) qui se résinifie rapidement .Les dernières fractions de la chromatographie ne fournissent que du soufre.

Les essais de détermination de masse moléculaire sur l'huile rouge obtenue ont été infructueux. Ainsi qu'il a été dit plus haut l'analyse élémentaire correspond avec assez d'exactitude à $(S_3NC_6H_5)_x$.

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) T. G. Lévi, *Gazz. Chim. Ital.*, 61, 1931, p. 294.

([2]) M. Becke-Goehring et H. Jeune, *Z. angew. Chem.*, 70, 1958, p. 339.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation et désamination nitreuse des amino-5 trans-perhydrindanes.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Jean-Pierre Girard** et **Henri Técher**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les amino-5 trans-perhydrindanes *a* et *e* sont formés à partir de l'acide trans-perhydrindane carboxylique-5 *e* et du trans-perhydrindanol-5 *e*. Ces deux amines résultent aussi de l'hydrogénation de la trans-perhydrindanone-oxime-5. La désamination nitreuse est étudiée et comparée à celle des amino-2 trans-décalines.

L'étroite analogie structurale entre le trans-perhydrindane et la trans-décaline, doit se manifester dans l'orientation de la réaction de désamination nitreuse d'amines analogues.

La présente Note a pour objet l'étude de cette réaction sur les amino-5 trans-perhydrindanes, non signalés jusqu'ici, afin de comparer les résultats à ceux de la désamination des amino-2 trans-décalines (1), (2).

1. Obtention des amino-5 trans-perhydrindanes. — 1° *A partir de l'acide trans-perhydrindane carboxylique-5 e et du trans-perhydrindanol-5 e* (3). — La configuration de l'amino-5 trans-perhydrindane *e* (III; dérivé benzoylé F 153°) est déduite de celle de l'acide trans-perhydrindane carboxylique-5 *e* (I; amide F 207-208°), grâce à la réaction de Schmidt qui maintient la structure.

Le dérivé tosylé du trans-perhydrindanol-5 *e* (II; phényluréthanne F 147°) conduit, après action de l'azothydrate de sodium et hydrogénation par $AlLiH_4$, à l'amino-5 trans-perhydrindane *a* (IV; dérivé benzoylé F 167°). L'isomère *e* n'apparaît pas au cours de cette réaction.

CO_2H (I) → NH_2 (III)

OH (II) → NH_2 (IV)

NOH (V)

2° *Par hydrogénation de la trans-perhydrindanone-oxime-5* (V; F 65°). — *a.* L'hydrogénation par l'alcool et le sodium ne conduit qu'à l'amino-5 trans-perhydrindane *e* (III) : liquide $É_{16}$ 91°; dérivé benzoylé F 153°.

b. L'hydrogénation catalytique au platine en milieu acétique donne naissance à l'amino-5 trans-perhydrindane *a* (IV), liquide $É_{16}$ 91°, dérivé benzoylé F 167°, ainsi qu'à l'amine secondaire.

Dans les mêmes conditions, la trans-décalone-oxime-2 se comporte d'une manière identique (1), (2).

2. Désamination nitreuse des amino-5 trans-perhydrindanes. — Les deux amino-5 trans-perhydrindanes isomères ont été soumis à l'action de l'acide nitreux. La règle, selon laquelle le groupement aminé de conformation équatoriale conduit à l'alcool de même structure et celui de conformation axiale à l'alcool de configuration inversée ([4]), ([5]), est vérifiée.

L'amino-5 trans-perhydrindane *e* (VI; X = NH_2) conduit, avec rétention de configuration au trans-perhydrindanol-5 *e* (VI; X = OH; phényluréthanne F 147°; Rdt 87 %), ainsi qu'au trans-tétrahydro-4.7.8.9 indane (VIII; $É_{14}$ 60°; n_D^{24} 1,4851; Rdt 13 %) dont la structure est établie par oxydation permanganique en acide cyclopentanediéthyloïque-1.2 trans F 153°. Cette amine se différencie légèrement de l'amino-2 trans-décaline *e*, qui est transformée en trans-décalol-2 *e* avec un rendement quantitatif ([1]), ([2]).

X X

(VI) (VII) (VIII)

De l'amino-5 trans-perhydrindane *a* (VII, X = NH_2), résultent le trans-perhydrindanol-5 *e* (VI; X = OH; phényluréthanne F 147°; Rdt 25 %), de configuration inversée, et le trans-perhydrindanol-5 *a* (VII; X = OH; F 113°; Rdt 3 %). Il apparaît simultanément une très forte proportion de carbure constitué uniquement par le trans-tétrahydro-4.7.8.9 indane (VIII; Rdt 72 %). Le comportement de cette amine est identique à celui de l'amino-2 trans-décaline *a*, qui donne l'alcool *e* (27 %) de configuration inversée, et une faible quantité d'alcool *a* (3 %) ([2]).

La désamination des deux amino-5 trans-perhydrindanes est donc très voisine de celle des amino-2 trans-décalines par la nature et les taux des alcools formés. Il existe néanmoins deux différences :

1° Les deux amino-2 trans-perhydrindanes donnent naissance l'une et l'autre, à l'hydrocarbure non saturé.

2° Il n'apparaît qu'un seul hydrocarbure, le trans-tétrahydro-4.7.8.9 indane, tandis qu'en série décalinique, la désamination conduit à un mélange de deux hydrocarbures isomères. La formation exclusive du trans-tétrahydro-4.7.8.9 indane pourrait être rapportée à une plus grande stabilité de cet hydrocarbure.

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) W. Hückel, *Ann. Chem.*, 451, 1927, p. 109.
([2]) W. G. Dauben, R. C. Tweit et C. Mannerskantz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4420.
([3]) R. Granger, H. Técher et J.-P. Girard, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2546.
([4]) J. A. Mills, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 260.
([5]) A. K. Bose, *Experentia*, 2, 1953, p. 256.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie de Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques méthyl-2 quinazolones-4 substituées en 3.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les courbes d'absorption dans l'ultraviolet de la méthyl-2 quinazolone-4 et de certains de ses dérivés substitués en 3 (hydroxylé, aminé, aniliné, arylés) sont voisines; elles sont très différentes de celles de l'acide *o*-acétaminobenzoïque et des *o*-acétaminobenzoylarylamines.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les dérivés de la quinazoline [1] j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet et le visible des quinazolones du type (A).

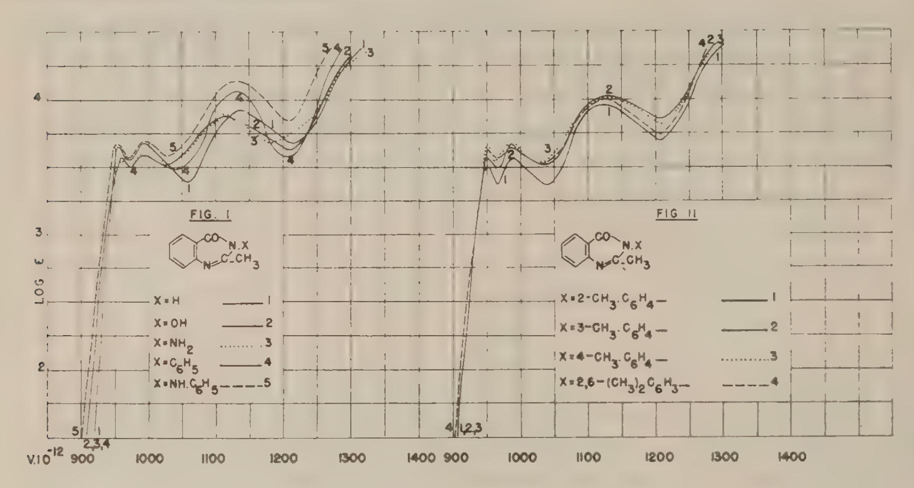
(A)

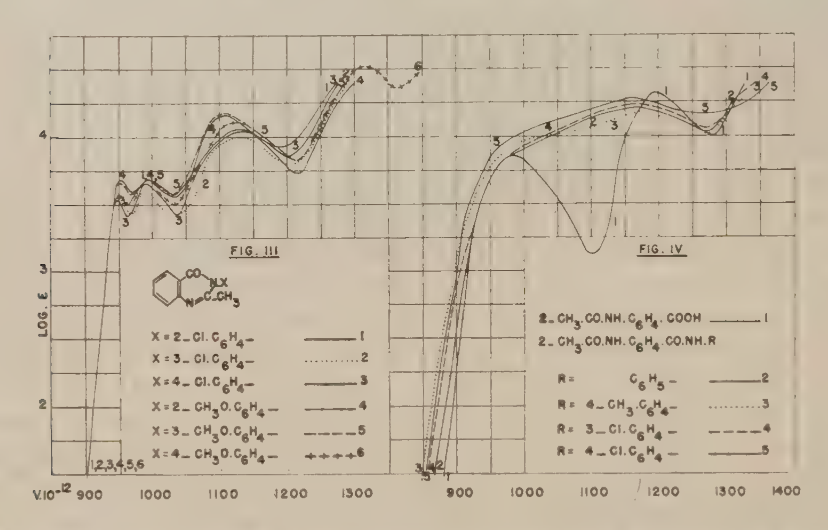
(où X, Y, Z = H, OH, SH, NH_2 et leurs dérivés fonctionnels; COZ, NO_2, SO_2Z et leurs dérivés fonctionnels; alcoyle, aryle).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen des solutions dans l'alcool à 95 % [2] des dérivés 3-substitués de la méthyl-2 quinazolone-4 (Y = H; Z = CH_3) suivants : *méthyl-2 quinazolone-4* (F 235°) [3] et ses dérivés substitués en 3 : *hydroxylé* (F 214°), *aminé* (F 148°), *phénylé* (F 147°, 149°), *aniliné* (F 212°), *tolylés : ortho* (F 118°, 119°), *méta* (F 126°, 132°) et *para* (F 149°, 151°), *diméthyl-2.6 phénylé* (F 136°, 138°), *chlorophénylés : ortho* (F 186°, 168°), *méta* (136°) et *para* (F 153°, 158°) et *méthoxyphénylés : ortho* (F 133°, 135°), *méta* (114°, 117°) et *para* (F 167°, 171°) ainsi que l'absorption de l'*acide o-acétaminobenzoïque* et des dérivés N-*o-acétaminobenzoylés* de : *aniline* [deux variétés [4] F 167° et 183°], *p-toluidine* (F 197°, 198°), *m-chloraniline* (F 187°, 189°) et *p-chloraniline* (F 202°, 204°).

Les quinazolones étudiées ont été préparées par les deux méthodes suivantes : 1° déshydratation [chaleur, Cl_2SO, H_2SO_4, $(CH_3CO)_2O$, etc.] des dérivés de l'acide *o*-acétaminobenzoïque qu'on obtient par acétylation des *o*-aminobenzoylarylamines préparées par hydrogénation (Ni Raney, etc.) des *o*-nitrobenzoylarylamines; 2° traitement de l'acide anhydro-*o*-acétaminobenzoïque avec des bases correspondantes suivant les techniques utilisées pour l'acylation de ces bases. Mais, lorsqu'on utilise la deuxième méthode on obtient dans certaines conditions (chauffage prolongé des corps réagissants au bain-marie en milieu toluénique et en tube fermé), en quantités parfois importantes, surtout dans le cas de certaines anilines

o-substituées, de l'acide *o*-acétaminobenzoïque et des *o*-acétaminobenzoylarylamines. La question de savoir si l'on peut admettre, d'après certaines analogies du comportement de l'acide anhydro-*o*-acétaminobenzoïque et des bases de Schiff envers les arylamines, que la première étape de la réaction dans la deuxième méthode est, du moins dans certaines conditions, l'addition de l'arylamine au groupement N=C de cet acide sera exposée dans un Mémoire ultérieur.





L'examen des courbes d'absorption des substances étudiées montre que :

1° la méthyl-2 quinazolone-4 et ses dérivés N-substitués étudiés ici ont, du moins dans les conditions expérimentales utilisées, des courbes d'absorption *voisines*, bien que les substituants ont des absorptions très différentes mais, toutefois, ne dépassant pas celles des substituants du type spectral « aniline » (*fig.* 1, 2 et 3). La forme des courbes de ces composés

présente une certaine analogie avec celle des courbes d'autres dérivés hétérocycliques de l'aniline (indole, quinoléine, etc.) et d'autres corps spectralement apparentés (benzofuranne, xanthène, etc.) (recherches inédites);

2° l'effet spectral des orthosubstitutions (alcoylation, halogénation) effectuées sur le phényle de la méthyl-2 phényl-3 quinazolone-4 est, dans les conditions étudiées, très faible ou nul, contrairement à ce qu'on observe pour toutes les N-acyl-N-alcoyl-arylamines étudiées jusqu'ici et les phénotriazines N-arylées (5), mais, en accord avec ce qu'on constate pour certains dérivés de l'acide *o*-aminobenzoïque et de la dioxo-2.4 tétrahydroquinazoline (stabilité spectrale relative du chromophore de la méthyl-2 quinazolone-4);

3° les courbes d'absorption des *o*-acétaminobenzoylarylamines et de l'acide *o*-acétaminobenzoïque, produits d'hydrolyse respectivement des méthyl-2 aryl-3 quinazolones-4 et de l'acide anhydro-*o*-acétaminobenzoïque, sont très différentes de celles des composés non hydrolysés (*fig.* 4). Ceci permet de suivre très aisément par spectrophotométrie l'évolution de l'action des arylamines sur l'acide anhydro-*o*-acétaminobenzoïque.

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des relations spectrales mises en évidence.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2013.

(2) Aux concentrations N/1000, N/10 000 et N/3 000.

(3) Le premier nombre après le F indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Toutes les substances étudiées sont *incolores*. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(4) Spectralement identiques.

(5) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2093.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la structure cristalline du chlorhydrate de β-pyridinecarbinol.* Note [*] de M[lle] **Danita Kupfer**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de ce dérivé de l'acide nicotinique a été entreprise afin d'apporter des précisions, d'une part, sur la configuration moléculaire, d'autre part, sur la distribution et les distances des liaisons hydrogène N—H—Cl et O—H—Cl.

1. Par suite de la possibilité de libre rotation autour de la liaison C—CH_2OH, le groupe alcoolique est, en principe, susceptible d'avoir une infinité d'orientations par rapport au plan du noyau pyridinique. Mais, à l'état de chlorhydrate cristallisé, on peut s'attendre à ce que les molécules soient « figées », adoptant l'orientation qui correspond à la configuration la plus stable.

La détermination de cette configuration stable pour les dérivés pyridiniques ortho ou méta du type ci-dessous, a fait l'objet de recherches, d'une part, à l'état solide dans notre laboratoire, d'autre part, en solution diluée, au laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.

CH_2 OH N OH CH_2 N

2. D'après un travail d'ensemble sur les sels d'ammonium quaternaire [1], [2], il a été établi que la distance N—Cl diminue lorsque la coordinence diminue. Cette relation semble vérifiée pour les composés où le chlore possède une coordinence supérieure à 2 (NH_4Cl, amines primaires et secondaires). En ce qui concerne les composés de coordinence 1 (amines tertiaires) très peu de données ont été publiées. La détermination précise de cette structure complètera les données expérimentales relatives à la structure des composés de l'ammonium quaternaire.

a. Étude cristallographique préliminaire. — L'action de HCl sur le β-pyridinecarbinol, après chauffage suivi d'un refroidissement très lent à l'étuve à 60°, permet d'obtenir des cristaux en fines et longues aiguilles. Ces cristaux extrêmement hygroscopiques, doivent être protégés immédiatement. Ils n'ont pu être étudiés que recouverts de vaseline et en atmosphère sèche.

Ils appartiennent au système triclinique. La détermination des paramètres de la maille a présenté des difficultés, non seulement à cause de l'extrême fragilité des cristaux, mais aussi parce qu'ils ne possédaient

aucune arête visible. L'appareil de précession de Buerger nous a grandement aidé, notamment grâce à la possibilité de mesure d'un angle plan de la maille. Les mesures des paramètres ont été complétées par l'étude des diagrammes de Weissenberg et de cristal tournant.

La valeur de l'angle γ (109°) calculée à partir des trois angles réciproques est en bon accord avec la mesure directe effectuée sur la chambre de précession (109° 20′).

Les valeurs des paramètres de la maille sont :

$$a = 9{,}82\ \text{Å}, \qquad \alpha = 106°40',$$
$$b = 7{,}97\ \text{Å}, \qquad \beta = 96°45',$$
$$c = 4{,}55\ \text{Å}, \qquad \gamma = 109°.$$

Avec un nombre de molécules par maille égal à 2, la densité théorique est de 1,44 g/ml, la densité mesurée expérimentalement est de 1,45 g/ml.

Le groupe de recouvrement : $P\bar{1}$.

b. Détermination de la structure. — L'interprétation de la projection du diagramme de Patterson obtenu parallèlement à $\vec{c}$ a permis de déterminer les coordonnées x et y de tous les atomes, ce qui est un cas exceptionnel.

Les facteurs de structure calculés à partir de ces coordonnées ont donné un accord satisfaisant avec les facteurs de structure observés. En utilisant les signes ainsi obtenus, nous avons effectué une « photosomme ». Tous les atomes paraissent parfaitement résolus.

Les coordonnées atomiques sont consignées dans le tableau ci-dessous :

	x.	y.		x.	y.
N_1	0,401	0,211	C_5	0,363	0,309
C_1	0,313	0,103	C_6	0,213	0,443
C_2	0,175	0,122	O	0,276	0,536
C_3	0,138	0,232	Cl	0,238	0,819
C_4	0,238	0,330			

Les calculs ont été arrêtés à ce stade sur cette projection.

Les résultats déjà obtenus montrent sans ambiguïté que la fonction CH_2OH est en position cis par rapport au noyau pyridinique. Nous avons ensuite procédé, avec un rétigraphe, à l'enregistrement des strates supérieures correspondant au paramètre $\vec{c}$, en vue des calculs tridimensionnels. Les mesures sont en cours.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) C. Rerat, *Thèse*, Paris, 1959.

(2) G. Tsoucaris, *Thèse*, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Cristallographie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Ages absolus dans le massif granitique de Bouna en Haute-Volta et dans le granite de Windéné en Côte-d'Ivoire.* Note (*) de M. **Michel Bonhomme**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une migmatite et un granite ont été prélevés à Kosso (Haute-Volta) dans le massif granitique concordant défini à Bouna (Côte-d'Ivoire). La méthode au strontium appliquée aux biotites a donné un âge de 2 057 ± 69 M. A. pour la migmatite et de 2 032 ± 46 M. A. pour le granite. Les biotites du granite discordant de Windéné ont donné un âge de 2 050 ± 35 M. A.

La *migmatite et le granite de Kosso* (Haute-Volta) font partie du massif granitique de Bouna défini en Côte-d'Ivoire par M. Arnould [1]. Ils proviennent d'un affleurement situé sur la piste qui joint Kosso à Pobanseo (Haute-Volta, Subdivision de Batié, 3°11′ Ouest, 9°52′ Nord). Les migmatites (échantillon M 63) sont des anatexites schisteuses à biotite et à grain fin, en grands panneaux dans le granite. Le granite (échantillon M 62) a été prélevé à un mètre de la migmatite. Il est du type Varalé (M. Arnould), leucocrate, grenu, à biotite. Il forme de grandes bouffées, et de minces ou larges filons, soit concordants, soit croiseurs dans la migmatite qui, suivant M. Arnould [1], est anté-granitique.

Le *granite de Windéné* est un granite akéritique à biotite. Il affleure au contact de la série très peu métamorphique de la Kinkéné à faciès tarkwaïen, en la métamorphisant par contact [1]. L'échantillon a été prélevé à 1700 m au Sud-Ouest du village de Windéné (Côte-d'Ivoire, Subdivision de Dabakala, 4°06′ Ouest, 8°34′ Nord).

Les trois échantillons de micas comportent moins de 10 % de chlorite.

Les mesures d'âges ont été effectuées par la technique des dilutions isotopiques, avec un spectromètre de masse « Metropolitan Vickers de type M. S. 2 S. ». La méthode opératoire et le calcul de l'erreur ont été indiqués par M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette [2].

Les teneurs sont exprimées en microgrammes par gramme de biotite, l'âge est en millions d'années, ^{87}Sr % indique le pourcentage de strontium 87 radiogénique, dans le strontium 87 total. Les constantes utilisées dans les calculs sont :

$$^{87}\text{Rb} = 0,2785 \text{ pour un atome de rubidium normal,}$$
$$^{87}\text{Sr} = 0,0702 \text{ pour un atome de strontium normal,}$$
$$\lambda\,^{87}\text{Rb} = 1,47.10^{-11}\ \text{an}^{-1} \quad \text{(Flynn et Glendenin) [3].}$$

Migmatite de Kosso (M 63).

N° d'attaque.....	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
^{87}Rb............	259	260	263	258	237	232
^{87}Sr.............	7,51	7,68	7,55	7,66	7,29	7,37
^{87}Sr(%).........	89,6	88,8	85,3	85,7	90,1	89,4

Age : 2 057 ± 69 M. A.

Granite de Kosso (M 62).

N° d'attaque	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
^{87}Rb	229	230	215	229	207	210
^{87}Sr	6,76	6,66	6,61	6,56	6,28	6,31
^{87}Sr (%)	86,3	85,7	80,1	82,3	86,5	86,7

Age : 2 032 ± 46 M. A.

Granite de Windéné (M 73).

N° d'attaque	(1)	(2)		(3)	
^{87}Rb	156	149	147	165	166
^{87}Sr	4,51	4,53	4,51	4,96	4,99
^{87}Sr (%)	83,5	85,3	84,6	88,1	88,7

Age : 2 050 ± 35 M. A.

Les âges identiques du granite et de la migmatite de Kosso indiquent que les biotites dans les migmatites sont contemporaines de la formation du granite. Selon M. Arnould [1], ces migmatites seraient plus anciennes que le granite. Il semble donc que les biotites de ces migmatites ont recristallisé au cours de la granitisation, et qu'elles ont perdu à ce moment le strontium 87 radiogénique accumulé antérieurement.

Le granite de Windéné a le même âge que les formations précédentes. Il fait donc partie du même cycle orogénique. Il est peut-être tardif à l'intérieur de ce cycle, mais la différence d'âge est inférieure aux erreurs de mesure.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) M. Arnould, *Thèse de doctorat ès sciences*, Clermont, 1961.

(2) M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

(3) K. F. Flynn et L. E. Glendenin, *Phys. Rev.*, 116, n° 3, 1959, p. 744-748.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

GÉOLOGIE. — *Age absolu du granite viséen de Gien-sur-Cure (Nièvre) dans le Massif Central français.* Note de M. **Yves Vialette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La méthode au strontium appliquée à la biotite extraite du granite de Gien-sur-Cure dans le Morvan a donné un âge de 334 ± 7 millions d'années pour la limite entre le Viséen inférieur et le Viséen supérieur.

Poursuivant l'étude de la chronologie absolue dans le Carbonifère, nous avons mesuré l'âge absolu, par la méthode au strontium, de la biotite extraite du granite de Gien-sur-Cure (Nièvre). C'est un granite à grain fin, riche en biotite, très diaclasé. Son gisement a été précisé par H. G. Carrat et F. Weber [1]. Le granite est intrusif dans les sédiments du Viséen inférieur, où il développe un métamorphisme de contact. L'ensemble de ces formations est recouvert en discordance par la série des tufs anthracifères, d'âge viséen supérieur. La mise en place du granite s'est donc effectuée entre le Viséen inférieur et le Viséen supérieur.

L'échantillon étudié (M.58) provient de la carrière située dans l'agglomération de Gien-sur-Cure, sur la route départementale 290.

La biotite extraite du granite contient des inclusions de zircon et d'apatite. Elle est chloritisée à 80 %, mais cette chloritisation est indépendante de l'état d'altération de la roche. Il s'agit d'une transformation primaire, contemporaine de la formation du granite qui, comme nous l'avons signalé pour les tufs rhyolitiques viséens [2] n'affecte pas l'âge au strontium de la biotite.

Les mesures ont été effectuées par la technique des dilutions isotopiques, avec un spectromètre de masse « Metropolitan Vickers de type M.S. 2 S. ». La méthode opératoire et le calcul de l'erreur ont été décrits par M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques, et Y. Vialette [2]. Les teneurs sont exprimées en microgrammes par gramme de biotite, l'âge est en millions d'années, la notation ^{87}Sr % indique le pourcentage de strontium 87 radiogénique dans le strontium 87 total. Les constantes utilisées dans les calculs sont :

^{87}Rb = 0,2785 pour 1 atome de rubidium normal,
^{87}Sr = 0,0702 pour 1 atome de strontium normal,
$\lambda\,^{87}\mathrm{Rb} = 1,47.10^{-11}$ an^{-1} (Flynn et Gelndenin) [3].

Les résultats analytiques sont les suivants :

N° des attaques	(1).	(2).	(3).
^{87}Rb	637	588-592	580-577
^{87}Sr (rad.)	0,852	0,827-0,846	0,803-0,789
^{87}Sr (%)	43	45-46	44-43

Age : 334 ± 7 M. A.

La nouvelle échelle des temps géologiques de A. Holmes [4] fixe le début du Carbonifère à 350 ± 10 M. A. et la fin de ce système à 270 ± 5 M.A. Nous avons précédemment déterminé deux points intermédiaires [2] qui sont la base du Stéphanien supérieur à 288 ± 8 M.A., et le sommet du Viséen supérieur à 328 ± 3 M.A. La nouvelle mesure de 234 ± 7 M.A. que nous apportons pour la limite du Viséen inférieur et du Viséen supérieur, est en accord avec les résultats précédents.

(1) H. G. Carrat, F. Weber, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 963.

(2) M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

(3) K. F. Flynn et L. E. Glendenin, *Phys. Rev.*, 116, n° 3, 1959, p. 744-748.

(4) A. Holmes, *Trans. Edim. Geol. Soc.*, 17, 1960, p. 3 et 204.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

AÉRONOMIE. — *Distribution des dimensions des particules d'un aérosol dans la stratosphère.* Note (*) de M. **Shelton K. Friedlander**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'essai d'armes nucléaires a introduit des débris radioactifs dans la stratosphère qui se sont joints à l'aérosol normal. L'échange lent entre la stratosphère et la troposphère produit une chute continue de matière radioactive à la surface de la Terre, ce qui peut constituer un danger pour la santé. Un relevé des observations expérimentales de l'aérosol stratosphérique, fait par Junge, Chagnon et Manson ([1]), apporte de nouvelles données sur la distribution des dimensions des particules aux hautes altitudes (jusqu'à 30 km). Comme dans le cas de la troposphère [([2]) à ([6])], des similitudes frappantes existent dans la forme des spectres de dimension mesurés à des altitudes et à des instants différents. Une étude théorique a été faite pour expliquer ces similitudes.

La fonction n, représentant la distribution des dimensions des particules, paramètre le plus important de la théorie, est définie par l'expression

$$dN = n\,dr, \tag{1}$$

où dN est le nombre de particules, par unité de volume, ayant un rayon compris entre r et $r + dr$. L'équation cinétique donnant la vitesse de variation avec le temps de la fonction n est

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} = {} & \frac{K_1}{4}\int_0^r \Phi\left[r', (r^3 - r'^3)^{\frac{1}{3}}\right]\left[\frac{r}{(r^3 - r'^3)^{\frac{1}{3}}}\right]^2 n(r')\, n\left[(r^3 - r'^3)^{\frac{1}{3}}\right] dr' \\ & - \frac{K_1}{2} n(r) \int_0^\infty \Phi(r, r')\, n(r')\, dr' - S_1 r \frac{\partial n}{\partial y},\end{aligned} \tag{2}$$

où $\Phi(r, r') = [(1/r^2) + (1/r'^2)](r + r')$, K_1 est la constante de coagulation, S_1 la constante de sédimentation et y la distance suivant la direction du champ de gravitation. Sans établir cette relation, signalons que le premier terme de droite représente la formation de particules de rayon r par coagulation de particules plus petites, le deuxième terme se rapporte à la diminution de cette catégorie de particules résultant des coagulations, le troisième terme est dû à la perte par sédimentation. En principe, on peut résoudre cette équation si l'on connaît les conditions initiales et les conditions aux limites, mais, en réalité, on ne possède pas ces conditions pour l'atmosphère; aussi est-il naturel de tenter une approche par des méthodes de similitude et d'analyse dimensionnelle.

La similitude dans la distribution des dimensions, que signale l'expérience, suggère un équilibre dynamique à l'extrémité supérieure du spectre, entre les procédés de formation de grandes particules par coagulation et leur perte par sédimentation. Cet équilibre est local, c'est-à-dire qu'il

existe dans chaque volume élémentaire d'air. L'état d'équilibre peut être caractérisé par deux hypothèses :

1° la vitesse, avec laquelle des particules plus grosses se forment par coagulation dans le domaine considéré, est égale à la vitesse avec laquelle ces particules sortent de ce domaine par sédimentation. Cette vitesse, ε, s'exprime par le volume des particules par unité de volume d'air et par unité de temps. D'après les résultats expérimentaux, la valeur du rayon pour lequel le domaine d'équilibre est atteint est environ de 0,1 μ;

2° la forme du spectre du domaine d'équilibre est déterminée par les constantes K_1 et S_1 et, de plus, par ε. Ces variables ont les dimensions suivantes :

$$(3)\qquad n:\ L^{-3}l^{-1};\quad K_1:\ lL^3T^{-1};\quad S_1:\ LT^{-1}l^{-1};\quad \varepsilon:\ l^3L^{-3}T^{-1};$$

où l est un rayon de référence de la particule, L une longueur de référence dans l'atmosphère et T un temps de référence. Ainsi, l'analyse dimensionnelle donne

$$(4)\qquad n=\frac{\varepsilon^{\frac{1}{4}}S_1^{\frac{3}{4}}}{K_1}\psi_1(\eta_1),$$

où

$$\eta_1=\frac{r}{l_1}=\frac{r}{K_1^{\frac{1}{4}}\varepsilon^{\frac{1}{8}}S_1^{-\frac{3}{8}}}.$$

Le paramètre ψ_1 est une fonction sans dimensions.

Enfin, on suppose que le domaine d'équilibre est composé de deux sous-domaines. Dans la partie inférieure les effets de sédimentation sont supposés négligeables. La fonction de distribution de ce sous-domaine, dit sous-domaine de coagulation, dépend uniquement de K_1, ε et r. D'après l'analyse dimensionnelle, la seule forme admissible pour n est alors

$$(5)\qquad n=A_1\left(\frac{\varepsilon}{K_1}\right)^{\frac{1}{2}}r^{-2},$$

où A_1 est une constante absolue. Dans la partie supérieure du domaine d'équilibre, on suppose un sous-domaine indépendant des effets de coagulation. La fonction de distribution de ce sous-domaine, dit sous-domaine de sédimentation, dépend uniquement de S_1, ε et r et donne,

$$(6)\qquad n=A_2\left(\frac{\varepsilon}{S_1}\right)^{\frac{3}{4}}r^{-4},$$

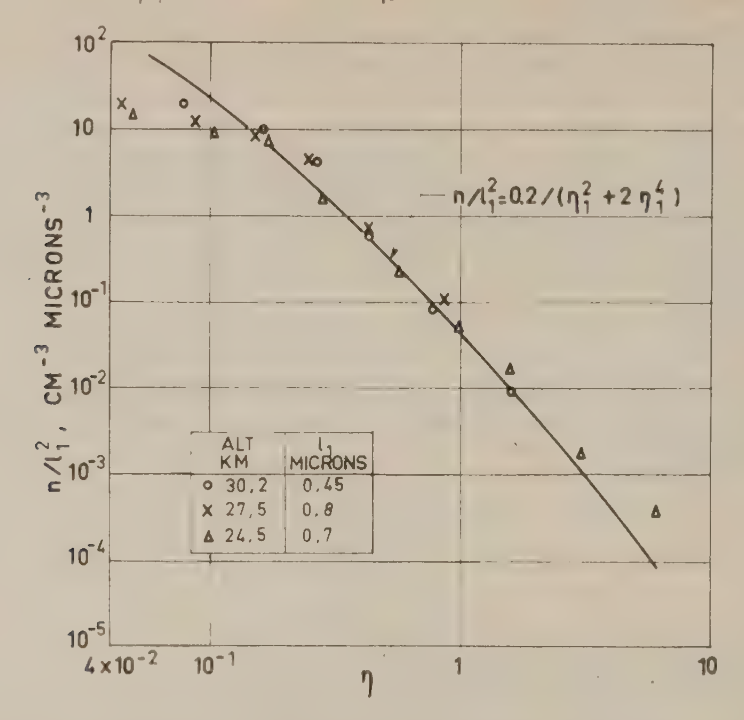
où A_2 est une constante absolue.

Afin de vérifier ces conclusions, écrivons l'équation (4) sous la forme

$$(7)\qquad \frac{n}{l_1^2}=\left(\frac{S_1}{K_1}\right)^{\frac{3}{2}}\psi_1(\eta_1).$$

Si les différences d'altitude ne sont pas grandes, la variation de S_1/K_1 avec la température peut être négligée. Ainsi, les données obtenues à des

altitudes et à des instants différents doivent se trouver sur la même courbe quand on trace n/l_1^2 en fonction de η_1.



Nous avons recalculé et présenté sur la figure les données de Junge, Chagnon et Manson. Les valeurs choisies pour l_1, obtenues par essai, sont celles qui donnent une seule courbe pour toutes les données. L'expression

$$\frac{n}{l_1^2} = \frac{0{,}2}{(\eta_1^2 + 2\eta_1^4)} \tag{8}$$

a également été démontrée.

Cette forme empirique satisfait aux exigences des équations (5) et (6) pour $\eta_1 \ll 1$, $n \sim r^{-2}$ et pour $\eta_1 \gg 1$, $n \sim r^{-4}$. L'expression contrôle assez bien les données dans le domaine d'équilibre, sauf en ce qui concerne le dernier point, lequel n'est d'ailleurs pas très sûr ([7]). On peut conclure que la forme de distribution prévue par la théorie est compatible avec les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) C. E. JUNGE, C. W. CHAGNON et J. E. MANSON, *J. Meteor.*, 18, 1961, p. 81.

(2) C. E. JUNGE, *Tellus*, 5, 1953, p. 1.

(3) C. E. JUNGE, *Remarks about the size distribution of natural aerosols* in *Artificial stimulation of rain*, Pergamon Press, New-York, 1957, p. 3.

(4) C. E. JUNGE, *Advances in Geophysics*, 4, 1958, p. 1.

(5) S. K. FRIEDLANDER, *J. Meteor.*, 17, 1960, p. 374.

(6) S. K. FRIEDLANDER, *J. Meteor.*, 17, 1960, p. 479.

(7) C. E. JUNGE, Communication privée, 1960.

(*Laboratoire d'aérothermique du C. N. R. S.*)

ALGOLOGIE. — *Sur la caryologie de deux Rhodophycées considérées jusqu'ici comme à cycle cytologique entièrement haplophasique.* Note (*) de M. **Francis Magne**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Contrairement à ce qui paraissait démontré, les genres *Scinaia* et *Lemanea* possèdent un cycle cytologique haplo-diplophasique.

Dans plusieurs Notes ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), j'ai étudié caryologiquement le cas d'une série de Rhodophycées considérées jusqu'alors — soit à la suite de travaux caryologiques antérieurs (*Porphyra*, *Bonnemaisonia*, *Nemalion*), soit *a priori* (*Rhodochæte*) — comme possédant un cycle cytologique entièrement haplophasique. J'ai pu montrer qu'en réalité le cycle de chacune d'elles ne pouvait être que haplo-diplophasique. Continuant ces investigations, j'ai examiné récemment les genres *Scinaia* et *Lemanea*.

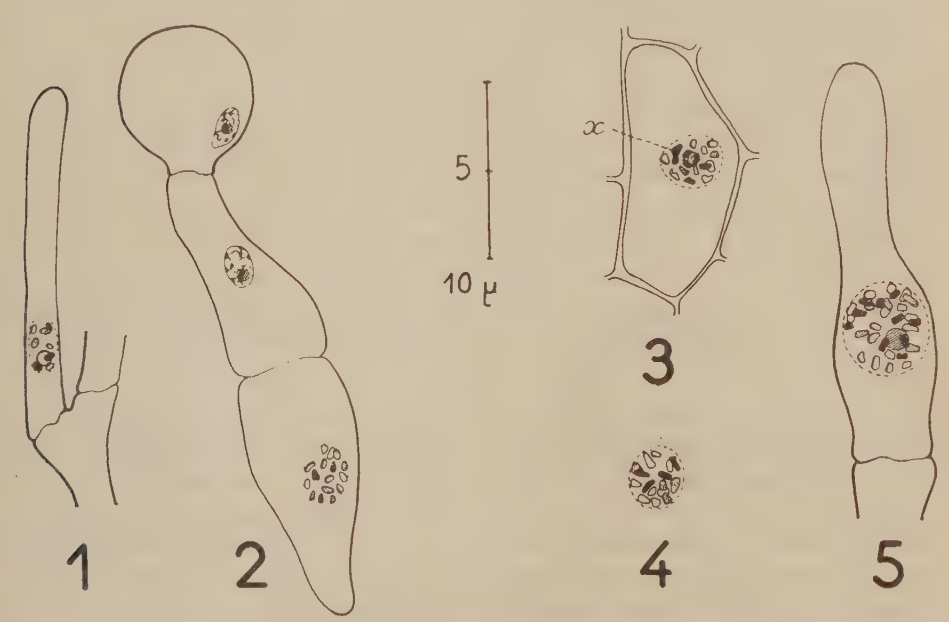


Fig. 1 et 2 : Fins de prophases chez *Scinaia furcellata*; 1 : dans le point végétatif du gamétophyte (8 chromosomes visibles); 2 : dans la cellule initiale d'une plantule issue d'une carpospore (16 chromosomes visibles). — Fig. 3, 4 et 5 : Fins de prophases chez *Lemanea rigida*; 3 : dans une cellule végétative du gamétophyte (17 chromosomes, si l'on compte pour deux unités le granule marqué *x*, ce qui est très vraisemblable); 4 : dans une mitose lors de la formation des spermaties (16 chromosomes visibles); 5 : dans une cellule initiale d'un filament du jeune gonimoblaste (31 chromosomes visibles).

Ces deux genres ont déjà fait l'objet, il y a plusieurs années, de recherches cytologiques. Chez *Scinaia furcellata* (T.) Bivona, Svedelius ([5]) a interprété des figures de division du noyau du zygote comme étant des diacinèses,

dans lesquelles il a pensé voir des bivalents en nombre égal à celui des chromosomes comptés dans le gamétophyte : pour lui, la méiose a lieu lors de la division du zygote, le carposporophyte qui naît de ce dernier est haploïde et tout le cycle de la plante — zygote excepté — se déroule en haplophase. Chez *Lemanea australis* Atkinson, Mullahy (6) est parvenu aux mêmes conclusions, après avoir trouvé, dans les noyaux des filaments carposporophytiques, autant de chromosomes que dans ceux des parties somatiques du gamétophyte.

Mes propres recherches ont été poursuivies à l'aide de la technique de coloration de Feulgen, sur des échantillons de *Scinaia furcellata* récoltés à Beg-Meil (Finistère), et de *Lemanea rigida* (Sirodot) Hamel recueillis sur le fond caillouteux des rivières des environs de Roscoff, où cette espèce est commune. Les préparations obtenues montrent des figures particulièrement claires qui amènent invinciblement à des conclusions opposées à celles des deux auteurs précédents.

Ainsi, chez *Scinaia*, les chromosomes sont au nombre de 7 à 9 au cours des mitoses dans les points végétatifs des gamétophytes, et de 15 à 17 lors des divisions siégeant dans les plantules issues des carpospores ; chez *Lemanea rigida*, c'est 15 à 17 chromosomes qu'on rencontre dans les points végétatifs et lors de la formation des spermaties, et 31 à 34 dans les mitoses des filaments du carposporophyte. Malgré l'imprécision des nombres trouvés — imprécision due à l'exiguïté des noyaux — il est clair que dans chaque cas, le carposporophyte est diploïde et que, de la sorte, la méiose n'a pu avoir lieu lors des premières divisions du zygote. Le cycle cytologique de *Scinaia* et de *Lemanea*, tout comme celui de *Rhodochæte* et de *Nemalion*, est donc haplo-diplophasique : et cela pose, comme pour ces deux dernières algues, le complexe et troublant problème du bouclage du cycle morphologique et du cycle cytologique.

Il ne resterait plus qu'un seul cas démontré de cycle haplophasique, celui de *Batrachospermum*, établi par Kylin (7) ; mais la démonstration de cet auteur est basée sur des preuves cytologiques si incomplètes et peu convaincantes qu'on peut légitimement la mettre en doute, et avancer cette hypothèse que certains trouveront peut-être bien osée : les Rhodophycées à cycle cytologique entièrement haplophasique existent-elles ?

(*) Séance du 5 juin 1961.
(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 986.
(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2742.
(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1554.
(4) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 157.
(5) *Nov. Act. R. Soc. Sc. Upsaliensis*, série IV, n° 4, 1915, p. 1-55.
(6) *Bull. Torrey bot. Club*, 79 (6), 1952, p. 471-484.
(7) *Ber. deutsch. bot. Ges.*, 35, 1917, p. 155-164.

(Station Biologique de Roscoff.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des dépôts de callose au niveau des parois sporocytaires au moyen de la microscopie de fluorescence.* Note (*) de M. Luc Waterkeyn, transmise par M. Pierre Martens.

La méthode de Arens, basée sur la fluorescence secondaire de la callose, a été utilisée avec succès dans l'étude des dépôts temporaires [illegible] autour des cellules microsporocytaires et des microspores de *Helleborus foetidus* L. Cette technique a permis, en outre, la mise en évidence de dépôts analogues autour des mégasporocytes et des mégaspores d'une [illegible].

Depuis les travaux classiques de Mangin (1890, 1892) (¹) sur la callose, nombreux d'auteurs se sont appliqués à vérifier la fréquence et la répartition de cette substance membranaire dans les tissus végétaux, au moyen de colorations plus ou moins spécifiques et de réactifs appropriés. Récemment, plusieurs travaux importants ont permis d'élucider la structure chimique de la callose et d'en préciser les propriétés physiques (Eschrich, 1954; Kessler, 1958) (²), (³). Enfin, en 1956, Eschrich (⁴) consacre à cette substance une monographie critique très documentée.

Dès 1949, Arens (⁵) avait introduit une nouvelle technique pour localiser les moindres dépôts de callose. Une solution diluée de bleu d'aniline (hydrosoluble) confère à la callose une fluorescence jaune vert intense, après excitation dans le bleu violet ou le rayonnement ultraviolet. Cette nouvelle technique a été utilisée avec succès par plusieurs auteurs (⁶) à (⁹) (Eschrich, 1954; Currier et Strugger, 1956; Currier, 1957; Müller-Stoll et Lerch, 1957; Linskens et Esser, 1957; Thaler et Weber, 1957).

Nous avons songé à appliquer, pour la première fois, cette dernière méthode à l'étude des parois des cellules mères du pollen. Des dépôts importants de callose (« paroi spéciale ») y ont été signalés depuis longtemps. Ceux-ci interviennent directement dans l'isolement des microsporocytes et des microspores et leur étude peut, en outre, nous renseigner sur le mécanisme de la cytocinèse. Nos observations ont porté principalement, jusqu'ici, sur *Helleborus foetidus* L. Nous résumons ci-après l'essentiel de nos résultats.

Les premiers dépôts de callose apparaissent vers le milieu de la prophase hétérotypique (stade synapsis ou pachytène). Ils sont sécrétés contre la paroi originale de la cellule mère par le cytoplasme sporocytaire. La production, très active en prophase I, paraît s'interrompre pendant la suite de cette première division. Elle reprend pendant l'intercinèse, d'où résulte un nouveau dépôt [illegible]. En télophase II et plus tard, la cytocinèse étant achevée, une ultime production de callose isole les cytoplasmes des microspores, à peine délimitées.

Au cours de la cytocinèse elle-même, différentes étapes ont pu être distinguées : 1° apparition de plaques cellulaires granuleuses, non fluores-

centes, à l'équateur des fuseaux de cytocinèse; 2° transformation de ces plaques en lames réfringentes, fortement fluorescentes et donc formées de callose dense; 3° sécrétion par chaque microspore d'une callose moins dense, qui croît par voie centripète, enrobant progressivement les plaques callosiques denses, bientôt complètement isolées.

Chaque microspore s'isole à son tour dans une logette, dont la limite interne est aussi formée de callose dense. C'est contre celle-ci que seront déposées les premières couches de l'exine. Au cours de ces phénomènes, la densité de la callose produite peut s'évaluer par l'intensité de la fluorescence et le degré de résistance à une solution de soude à 1 %.

Nous présentons ci-contre quelques documents obtenus au moyen de la méthode de Arens et mettant en évidence la localisation de la callose.

La figure 1 montre des contenus sporocytaires de *Helleborus fœtidus*, expulsés d'une loge d'anthère au stade de tétrades. Seules les couches spéciales callosiques sont fluorescentes. Fragments des parois primaires des cellules mères, cellules du tapis et microspores sont invisibles.

La figure 2 a été réalisée après l'action mitigée d'une solution de soude à 1 %. On observera un gonflement important de la paroi spéciale, dont seules persistent les couches les plus denses et les plaques cellulaires (*pc*) fortement fluorescentes. La figure 3 montre un contenu sporocytaire analogue, en contraste de phase et après coloration au noir diazol. Les couches les plus denses de la paroi spéciale et les plaques cellulaires sont bien en évidence.

Enfin, la figure 4 montre un ensemble de sporocytes de *Tradescantia virginiana* L., également traités selon la méthode de Arens.

Si l'on fait agir sur des sporocytes une solution plus concentrée de soude, tout en chauffant légèrement la préparation, toutes les couches callosiques finiront par se dissoudre. Chez *Helleborus*, seules persistent les plaques cellulaires, groupées par quatre et flottant librement dans la préparation. Dans le cas du *Tradescantia*, on parvient à isoler facilement trois plaques cellulaires libres : l'une, circulaire, formée pendant la divi-

EXPLICATION DES FIGURES.

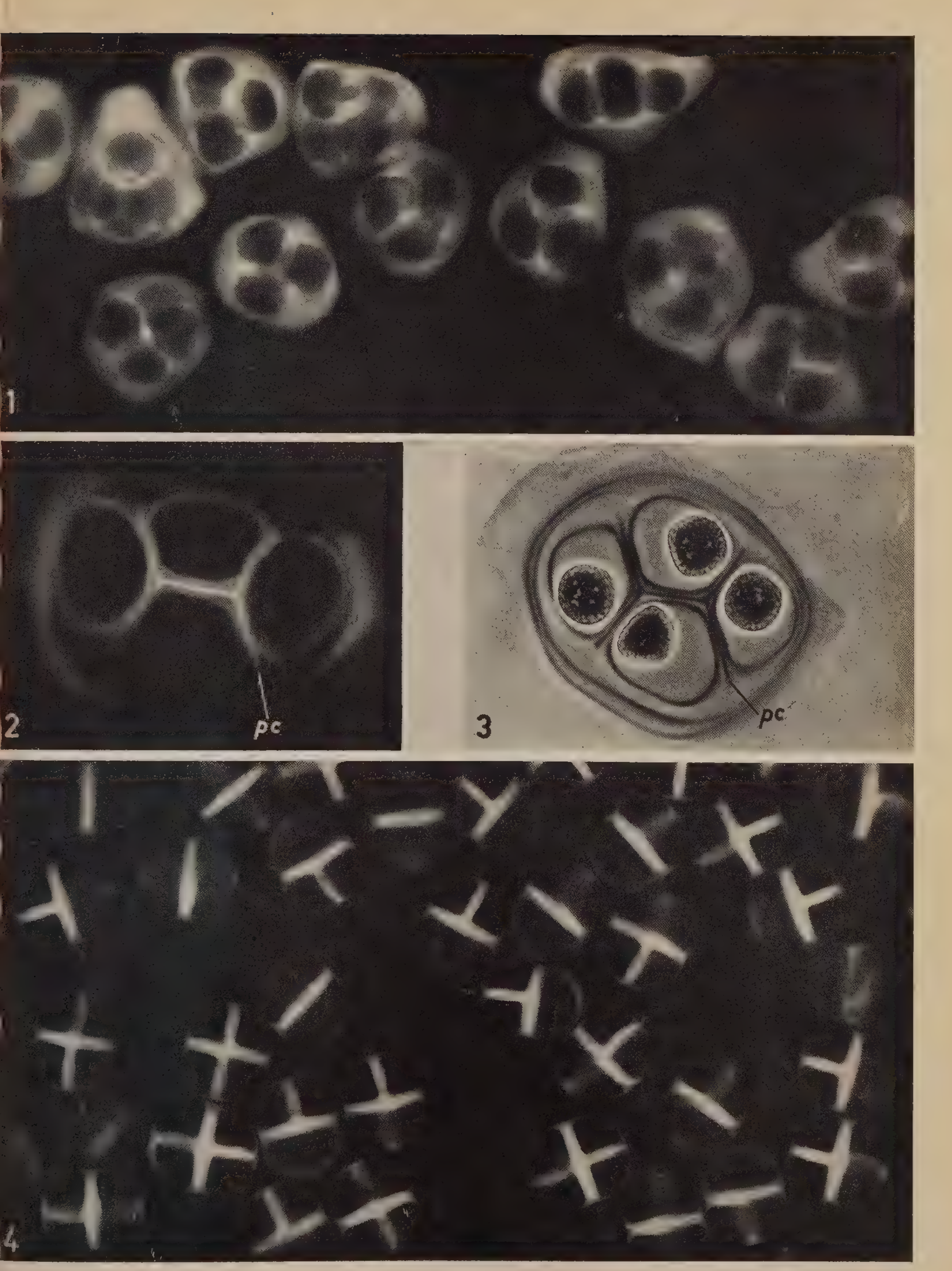
Pour les figures 1, 2 et 4 : Microscopie de fluorescence. Coloration : solution aqueuse de bleu d'aniline à 0,05 % (Merck 1275), décolorée par NH_4OH (pH 8-9). Éclairage : lampe à filament de tungstène, 6 V/30 W. Filtre d'excitation : bleu BG 12, 4 mm (Wild). Filtre d'arrêt : orange OG (Wild). Émulsion négative : Scientia 55 A 62 (Gevaert).

Fig. 1. — *Helleborus fœtidus* L.; contenus sporocytaires au stade de tétrades. Mise en évidence de la « paroi spéciale » callosique. (G × 600.)

Fig. 2. — *Id.*; contenu sporocytaire isolé, après action mitigée d'une solution de soude à 1 %. Seules les couches de callose dense et les plaques cellulaires (*pc*) sont fluorescentes. (G × 900.)

Fig. 3. — *Id.*; même objet en contraste de phase et coloré au noir diazol. (G × 700.)

Fig. 4. — *Tradescantia virginiana* L.; sporocytes au stade de tétrades. Mise en évidence des dépôts callosiques formant la « paroi spéciale ». (G × 520.)


1
2
pc
3
pc
4

sion I, et deux autres, semi-circulaires, déposées pendant la division II. Observées en contraste de phase, ces plaques cellulaires libres paraissent granuleuses et à contour déchiqueté. Elles présentent le même aspect en fluorescence.

La précision des résultats ainsi obtenus nous a incité à tenter une vérification sur un matériel tout différent. Depuis Hofmeister, le sac embryonnaire des Phanérogames est homologué à une mégaspore et le nucelle à un mégasporange. Mais la naissance, l'évolution et le sort de cette mégaspore diffèrent profondément de ce qui se passe dans l'anthère, et ces différences constituent même des caractères distinctifs, propres aux Phanérogames.

Dès lors on pouvait songer à appliquer une méthode efficace de localisation de la callose au mégasporocyte, en vue d'y vérifier des traces *éventuelles* de cette substance, voire d'une « paroi spéciale ». Il était plus indiqué de s'adresser aux Gymnospermes, où la mégaspore acquiert souvent une différenciation membranaire qui accentue son homologie avec une cellule sporale, destinée à la dissémination.

Nous avons donc conseillé à un chercheur de notre laboratoire, M. Jean De Sloover, attaché à l'étude embryologique d'une Cycadale, *Encephalartos poggei* Asch., d'appliquer la méthode de Arens à quelques coupes de son matériel. Nous pouvons annoncer dès maintenant le résultat positif de cette vérification : des dépôts fluorescents formant une véritable « paroi spéciale » callosique ont été clairement mis en évidence autour des mégasporocytes et des tétrades de mégaspores. Ces faits seront précisés dans une publication prochaine de cet auteur. Ils démontrent que, du moins chez cette Gymnosperme « primitive », le mégasporocyte et la mégaspore tendent aussi à s'isoler au sein du mégasporange-nucelle.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) L. Mangin, *Comptes rendus*, 110, 1890, p. 644 et 151, 1910, p. 279.

(2) W. Eschrich, *Planta*, 44, 1954, p. 532.

(3) G. Kessler, *Ber. Schweiz. Bot. Gesell.*, 68, 1958, p. 5.

(4) W. Eschrich, *Protoplasma*, 47, 1956, p. 487.

(5) K. Arens, *Lilloa*, 18, 1949, p. 7.

(*Institut Carnoy, Louvain, Belgique, Laboratoire de Cytologie et de Botanique.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'évaluation du degré de fibrosité des betteraves sucrières au cours de la montaison et le mode de formation des fibres.* Note de M[lle] **Colette Paupardin**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le degré de fibrosité des betteraves sucrières peut être évalué grâce à des mesures d'opacité pratiquées sur des coupes colorées à la fuchsine ammoniacale. On a montré que les fibres se forment par disparition d'une cloison entre deux cellules de parenchyme en file.

Nous avons décrit [1] l'évolution de la structure de la racine de Betterave en cours de montaison et constaté la formation de fibres lignifiées. Nous avons évalué le degré de fibrosité des betteraves par une méthode colorimétrique. On a pratiqué, au-dessous du collet, des coupes transversales épaisses de 450 μ qui sont colorées à la fuchsine ammoniacale. Les parois des cellules lignifiées sont rouges, les autres cellules demeurent incolores. On mesure l'opacité au moyen d'un densitomètre électronique. Ces mesures sont faites sur le troisième anneau vasculaire à partir du centre. Le zéro correspond à une mesure faite dans une région sans cellules lignifiées. L'opacité est voisine de 20 % lorsque le xylème contient des vaisseaux mais pas de fibres; elle atteint 30 à 75 % selon le degré de fibrosité des échantillons.

Afin de rapporter ces mesures à la proportion des fibres présentes dans les racines, nous avons procédé au dénombrement de ces fibres. A l'aide de deux lames de rasoir distantes de 4 mm, on a découpé des fragments du troisième anneau vasculaire en prenant soin que le tissu vasculaire soit au milieu de ceux-ci. On dissocie ces fragments dans une solution chromique (anhydride chromique, 5 g; acide chlorhydrique fumant, 10 ml; eau, quantité suffisante pour faire 100 ml). La lamelle moyenne des cellules est détruite, mais l'échantillon conserve sa forme. On parfait la dissociation en faisant passer les tissus dans une seringue à laquelle on ajuste des aiguilles de plus en plus fines. Le dénombrement des fibres se fait avec une cellule de Nageotte. Le tableau ci-joint montre une concordance satisfaisante entre les mesures de densité optique et le dénombrement des fibres.

Densité optique (%).	Nombre de fibres par milligramme d'échantillon.	Densité optique (%).	Nombre de fibres par milligramme d'échantillon.
16	0	54	79
32	9	67	121
46	29	72	266

Nous avons précisé également le mode de formation des fibres. Des mesures ont été faites sur des betteraves fibreuses et non fibreuses de première année et aussi sur des betteraves en cours de montaison. Les

résultats ont permis d'imaginer quel pouvait être le mode de formation des fibres. Nous avons étudié les variations du rapport :

$$\frac{\text{N (nombre moyen de cellules d'un faisceau cribro-vasculaire comptées en coupe transversale)}}{\text{L (longueur moyenne de ces cellules en microns)}}.$$

Les résultats ont été interprétés en faisant intervenir les divers mécanismes possibles de différenciation (*fig.* 1).

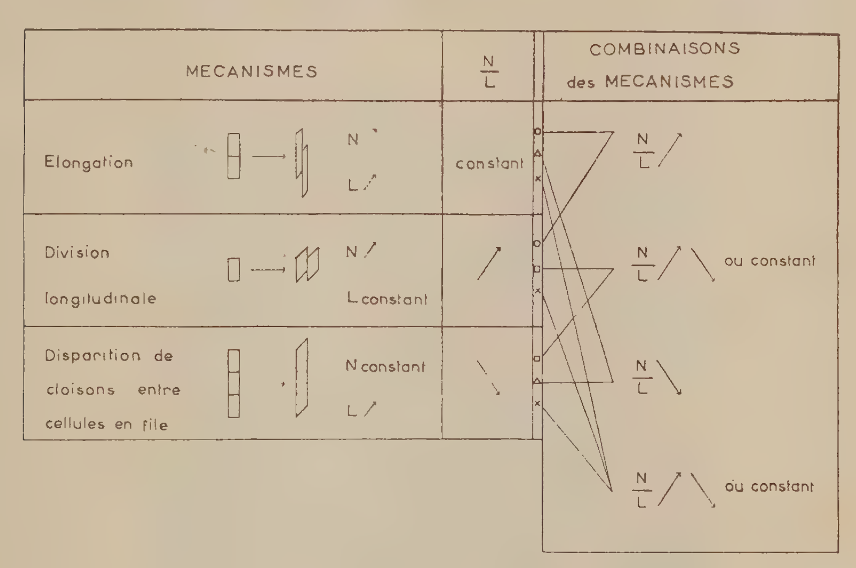


Fig. 1. — Tableau résumant les principaux mécanismes pouvant conduire à la formation de fibres.
N, nombre moyen de cellules du parenchyme périvasculaire, compté sur des coupes transversales; L, longueur des cellules.

1° Si les fibres proviennent d'une simple élongation des cellules du parenchyme, N/L demeure constant.

2° S'il se produit des divisions longitudinales des cellules du parenchyme avant leur différenciation en fibres, N/L augmente.

3° Si les fibres se forment par suppression de cloisons entre cellules de parenchyme en file, N/L diminue.

Ces diverses possibilités peuvent en outre se combiner (*fig.* 1).

Dans les échantillons étudiés, les valeurs de N/L furent les suivantes :

— Betterave non fibreuse de première année : 12/192 et 10/175 (environ 0,06).

— Betterave en début de montaison, non fibreuse : 12/174 et 12/172 (environ 0,06).

— Betterave fibreuse de première année 14/453 et 16/456 (environ 0,03).

— Betterave en fin de montaison 11/420, 14/401, 11/414 et 14/418 (environ 0,03).

Donc, la fibrosité est caractérisée par une diminution de N/L. Il peut s'agir (*fig.* 1) d'une simple disparition de cloison entre cellules en file; ceci paraît improbable car le calibre moyen passe de 30 μ pour une cellule de parenchyme à 18 μ pour une fibre; il doit donc se produire aussi un étirement ou une division longitudinale des cellules de parenchyme; trois types de combinaisons sont possibles :

1° Division longitudinale et suppression de cloisons entre cellules en file.

2° Élongation et disparition de cloisons entre cellules en file.

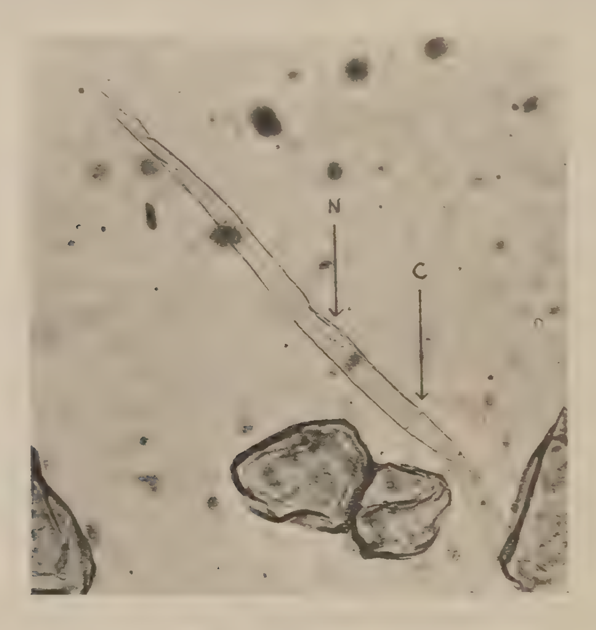


Fig. 2. — Couple de cellules parenchymateuses.
On voit l'extrémité libre de l'une d'elles qui est effilée à la manière des fibres.
C, cloison; N, noyau.

3° Élongation, division longitudinale et disparition de cloisons entre cellules en file.

Or, les mensurations montrent que la longueur d'une fibre est un peu supérieure au double de celle d'une cellule de parenchyme; ceci conduit à retenir les deux derniers types de combinaisons. Dans le produit de dissociation des tissus, nous avons remarqué que certaines cellules de parenchyme (*fig.* 2) sont associées par deux, leurs extrémités libres étant effilées à la manière des fibres. La digestion n'a pas dissocié ces couples : leur liaison est donc relativement forte. Il s'agirait là d'un stade très fugace du développement des fibres qu'on ne peut saisir qu'en observant le produit de la dissociation des tissus.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3631.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison des feuilles entre-nœuds et nœuds du Blé au point de vue acides organiques et cations minéraux, peu avant la floraison.* Note (*) de M. **Yves Coïc**, Mmes **Christiane Lesaint** et **Françoise Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons comparé le contenu et la composition en bases minérales et en acides organiques stables (pas les cétoniques) libres et salifiés des feuilles, entre-nœuds et nœuds du Blé (variété Étoile de Choisy) peu avant la floraison.

A ce stade de végétation précédant la migration des réserves vers le grain, les entre-nœuds sont gorgés de réserves nutritives (lévosine, matières azotées) et renferment une proportion de matière sèche élevée, tout comme les feuilles d'ailleurs.

Par contre les nœuds, très vascularisés sont nettement plus aqueux.

	Matière sèche pour 100 de matière fraîche.	Acidité totale (org. + min.) (méquiv pour 100 g de matière fraîche).	Bases minérales (méquiv pour 100 g de matière fraîche). K.	Ca.	Mg.
Feuilles	22,0	35,6	13	13,5	5,5
Nœuds	16,0	36,6	20,8	5,5	6,6
Entre-nœuds	24,5	10,6	6,8	1,3	1,8

Les compositions minérales de la feuille et de la tige de Blé sont très différentes : les cendres de la feuille sont beaucoup plus riches en calcium et plus pauvres en potassium; par rapport au calcium la proportion de magnésium est aussi plus faible dans la feuille que dans la tige.

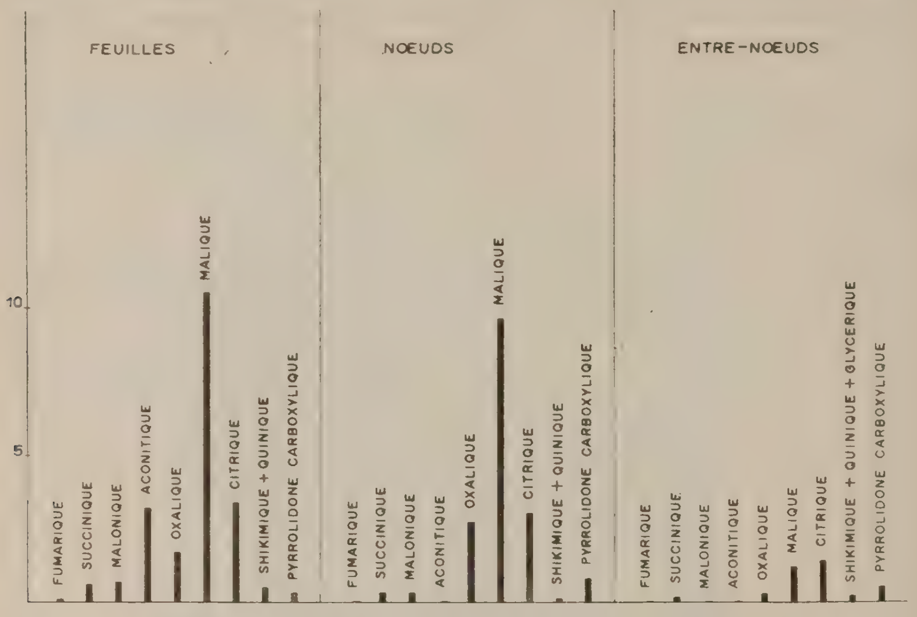
Si les entre-nœuds et nœuds ont une composition voisine en bases minérales, leur différence de teneur en ces bases est considérable et bien connue, en particulier en ce qui concerne le potassium depuis les travaux d'Isidore Pierre (1876) [1].

Si cette différence de teneur est considérable lorsque celle-ci est rapportée à la matière fraîche, elle est évidemment encore plus grande lorsqu'elle est rapportée à la matière sèche.

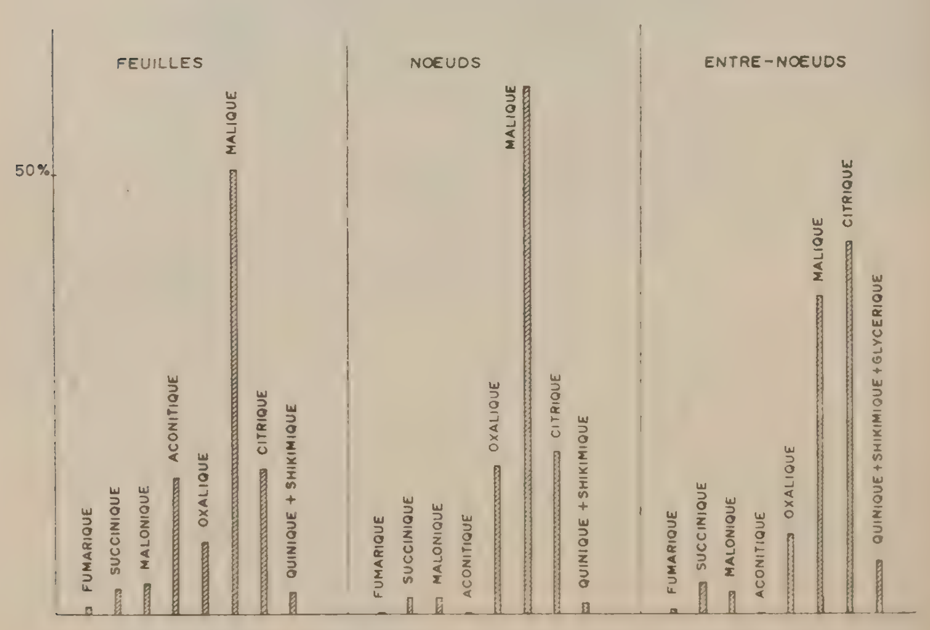
Caractéristiques de la feuille de Blé au point de vue acides organiques. — Sans attacher beaucoup d'importance dans ce travail à la teneur en acides organiques de la feuille de Blé, qui est certainement variable avec l'âge de la feuille, le stade de végétation de la plante, la nutrition minérale, etc., nous constatons toutefois qu'elle est voisine de celles trouvées pour les feuilles d'autres graminées : maïs, graminées fourragères, etc.

Les acides trouvés sont ceux généralement rencontrés dans d'autres espèces. L'acide malique est prépondérant à ce stade. L'acide aconitique est un acide abondant de la *feuille* de Blé puisqu'il est de même ordre de grandeur que l'acide citrique. L'acide oxalique est en proportion assez

forte. Nous remarquons en particulier les acides quinique et shikimique toujours rencontrés et l'acide malonique qui lui aussi est très ubiquiste. Par contre l'acide glycérique n'a pas été trouvé alors qu'il est très abondant dans les feuilles de légumineuses.



Graphique I. — Milliéquivalents pour 100 g de matière fraîche.



Graphique II. — Répartition des acides organiques entre eux.

Nous signalons que l'acide 5-pyrrolidone-2 carboxylique trouvé est vraisemblablement un « artefact » provenant du passage de la glutamine (et non de l'acide glutamique) sur permutite 50 à la température du laboratoire (au froid, la glutamine ne donne que des traces négligeables de cet acide).

Comparaison des feuilles, nœuds et entre-nœuds. — La teneur en acides organiques de la matière fraîche des entre-nœuds, peu avant la floraison, est très faible (acides organiques dosés sans l'acide 5-pyrrolidone-2 carboxylique = 3,32 méquiv. pour 100 g de matière fraîche) : environ six fois plus petite que celle des feuilles (20,8 méquiv) tandis que celle des nœuds (16,1 méquiv) n'est qu'un peu inférieure à celle de la feuille (graphique I).

La proportion relative de chaque acide organique est aussi très variable (graphique II). Il est caractéristique que la tige ne *contienne pas* (*ou seulement des traces*) *d'acide aconitique.* Si la répartition des acides organiques des nœuds est assez peu différente de celle de la feuille (à part l'acide aconitique absent, l'acide fumarique en proportion minime et l'acide oxalique en plus forte proportion dans les nœuds) celle des entre-nœuds est très différente : l'acide citrique y est en proportion du même ordre de grandeur que l'acide malique; l'ensemble acides quinique et shikimique est en proportion relativement très forte dans les entre-nœuds et l'on y trouve une faible proportion d'acide glycérique.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(¹) J. ISIDORE-PIERRE, *Ann. Agron.*, 2, 1876, p. 59-72.

(*Station centrale de Physiologie végétale. C. N. R. A. Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la fraction « non ionique » de l'extrait de malt et de quelques sucres sur le rythme endogène de zonations d'*Alternaria tenuis *auct.* Note (*) de M. **Stephan Jerebzoff**, transmise par M. Henri Gaussen.

Alternaria tenuis forme des zonations à l'obscurité et à 23°C sur extrait de pomme de terre si l'on apporte la fraction « non ionique » de l'extrait de malt ou certains sucres, en particulier le glucose, le maltose, le mannose et le lactose. Les zonations apparaissent dans des limites déterminées de concentrations pour chacun des sucres employés; la période interne dépend aussi de la nature de ces sucres.

Alternaria tenuis, cultivé à l'obscurité et à 23°C, présente une croissance uniforme sur extrait de pomme de terre alors qu'il forme des zonations sous un rythme de 50 h sur extrait de malt [1]. En présence d'un mélange approprié des deux extraits précités, un rythme interne, soit de 45 h, soit de 35 h se manifeste [2]. Aussi, ai-je voulu rechercher quels étaient le ou les facteurs de l'extrait de malt, actifs sur le déclenchement des zonations d'*Alt. tenuis*.

L'extrait de malt a tout d'abord été divisé par macération à froid dans l'alcool éthylique à 70° en deux parties, l'une soluble, l'autre insoluble. Puis la partie soluble dans l'alcool a été séparée en trois fractions dites « acide », « basique » et « non ionique », après passage sur résines Dowex 1 et 50. Enfin, chacune des quatre fractions ainsi obtenues (« acide », « basique », « non ionique » et celle insoluble dans l'alcool) a été incorporée dans l'extrait aqueux gelosé de 50 g/l de pommes de terre pelées, à des doses correspondant à 5, 10 et 20 g/l d'extrait brut de malt. Les autres conditions expérimentales étaient celles indiquées antérieurement [1], [2]. Des milieux témoins étaient constitués ici, soit par l'extrait de pomme de terre, soit par cet extrait additionné de 5 g/l d'extrait de malt, ou encore par l'extrait de malt seul.

Le champignon cultivé à l'obscurité et à 23°C pendant 15 jours, en présence des diverses fractions de l'extrait de malt, *a formé des zonations uniquement lorsqu'il recevait la fraction « non ionique »*; ces zonations étaient très faibles pour la plus petite dose utilisée, très apparentes pour les deux autres. La période interne était alors de 39 h, soit égale à celle des cultures témoins sur extrait de pomme de terre + extrait de malt, contre 50 h pour les cultures sur extrait de malt seul.

Ces faits montrent que, en présence de l'extrait de pomme de terre, toute l'activité de l'extrait de malt, aussi bien sur le déclenchement du rythme interne que sur l'établissement de la période, est contenue dans sa fraction « non ionique », soluble dans l'alcool à 70°. Cette partie s'avère de plus hydrosoluble et thermostable.

L'analyse chromatographique de la fraction « non ionique » de l'extrait de malt m'a permis d'y déceler du glucose, du fructose, du maltose, du saccharose et du raffinose. J'ai alors éprouvé systématiquement l'action de nombreux sucres, à l'état pur, sur le déclenchement du rythme d'*Alt. tenuis*. Je ne signalerai pour le moment qu'un certain nombre de résultats obtenus avec les cinq composés précités, ainsi qu'avec le mannose et le lactose.

Formation des zonations (zon.) et durée de la période interne (τ, en heures), après 15 jours de croissance à 23°C et à l'obscurité, chez Alt. tenuis *en présence de sucres.*

[Les cultures développées : sur extrait de pomme de terre (PT), n'ont pas donné de zonations; sur extrait de malt (M), ont formé six zonations avec période de 50 h; sur PT + M, sept zonations avec période de 39 h.]

Sucres employés.		Grammes de sucres ajoutés par litre d'extrait de pomme de terre.					
		0,2.	1.	5.	10.	25.	50.
Glucose.	zon.....	o	6 floues	6 belles	6 nettes	o	o
	τ........	–	45	43	51	–	–
Mannose.	zon.....	o	Traces	6 belles	6 assez nettes	o	o
	τ........	–	?	46	46	–	–
Fructose.	zon.....	–	–	6 floues	–	–	–
	τ........	–	–	48 ?	–	–	–
Lactose	zon.....	o	Traces	5 à 6 floues	o	–	o
	τ........	–	–	46 ?	–	–	–
Maltose.	zon.....	o	6 floues	6 très belles	6 très belles	6 belles	6 assez nettes
	τ........	–	?	53	55	54	50 ?
Saccharose.	zon.....	–	–	6 belles	–	–	–
	τ........	–	–	52	–	–	–
Raffinose.	zon.....	–	–	4 à 5 floues	–	–	–
	τ........	–	–	43 ?	–	–	–

Dans le tableau ci-dessus sont consignées les diverses observations. Nous pouvons en retenir les faits suivants :

1° tous les sucres employés, ajoutés à l'extrait de pomme de terre, déclenchent le rythme de zonations d'*Alt. tenuis*, mais dans des limites de concentrations différentes pour chacun; leur nature influe aussi sur l'intensité du phénomène;

2° au bout de 15 jours et au moins dans les cas où les zonations sont bien apparentes, leur nombre est égal à 6;

3° la durée de la période interne varie entre 43 et 51 h dans le cas du glucose; elle est voisine de 46 h dans celui du mannose et du lactose et égale à 50-55 h lorsqu'on apporte le maltose. Enfin, en ce qui concerne le saccharose, le fructose et le raffinose (5 g/l), la période est de 52 h pour le premier et d'environ 48 et 43 h pour les deux autres.

Ces données ajoutées à celles antérieurement établies, montrent que :

Lorsqu'*Alt. tenuis* pousse sur 1 g/l d'extrait de malt gelosé, des zonations apparaissent [1]. Il faut ajouter dans l'extrait de pomme de terre

au moins 1 g/l d'un des sucres expérimentés pour provoquer le même phénomène. Le champignon peut donc manifester son rythme endogène lorsqu'il reçoit des composés de l'extrait de malt, ou du mélange extrait de pomme de terre + sucres. Comme l'extrait de malt renferme dans sa fraction active plusieurs des sucres précités, on est en droit de considérer que ces substances sont des facteurs actifs sur le déclenchement du phénomène périodique considéré. L'activité plus élevée des sucres quand ils sont présents dans l'extrait de malt peut être attribuée, soit à leur action synergique, soit à des combinaisons particulières avec des facteurs encore inconnus.

— Des sucres de même poids moléculaire peuvent agir sur le déclenchement du rythme de zonations sous des échelles de concentrations très différentes (maltose et lactose par exemple). Pour une dose donnée, la durée de la période ainsi que la netteté des zonations formées sous l'action des trois hexoses, ou bien des trois diholosides employés, peut être aussi différente. Dans les conditions expérimentales utilisées, la structure même des sucres paraît ainsi jouer un rôle important sur le fonctionnement du rythme endogène de zonations d'*Alt. tenuis*.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 163.

(2) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 782.

(3) La stérilisation a été effectuée soit à froid par l'éther éthylique, soit à 105°C pendant 20 mn. Les résultats étaient les mêmes dans les deux cas.

(4) Données non publiées.

ANTHROPOLOGIE. — *Étude anthropométrique de la différenciation sexuelle chez l'adulte français de 20 à 26 ans. Caractères classiques.* Note de M[lle] **Suzanne de Félice** et M. **Pierre Vassal**, présentée par M. Paul Portier.

Ayant pu examiner simultanément, de 1948 à 1950, suivant la technique anthropométrique du Laboratoire d'Anthropologie de l'École des Hautes Études, l'un un important groupe de militaires français, l'autre un groupe de 140 Françaises, nous avons comparé systématiquement les mesures de 60 hommes et 60 femmes de même âge (20 à 26 ans, âge moyen des deux sexes : 22 ans 9 mois), d'origines géographiques aussi proches que possible et de milieux professionnels voisins.

Ont été comparés 103 caractères anthropométriques classiques, plus un certain nombre d'indices nouveaux dont nous parlerons ultérieurement.

Voici nos principaux résultats concernant les mesures classiques :

1. *Mesures absolues.* — Toutes sont supérieures chez l'Homme, sauf trois : la largeur maximale du bassin et le périmètre maximal de la cuisse supérieurs chez la Femme, et la hauteur des lèvres sensiblement la même dans les deux sexes.

Nous avons exprimé chaque différence (H — F) en pour-cent de la mesure masculine H.

Principales mesures absolues ([1]).

	Hommes.		Femmes.			
	M.	σ.	M.	σ.	H—F.	$\frac{(H-F)\,100}{H}$
Corps.						
Poids	64,15	8,03	55,59	6,78	8,56	13,34
Stature	169,63	7,42	160,44	6,05	9,19	5,41
Taille-assis	89,58	3,10	85,15	3,01	4,43	4,94
Tronc.						
Longueur antérieure du tronc	51,57	2,15	47,73	2,48	3,84	7,44
Largeur biacromiale	39,16	1,75	35,82	1,62	3,34	8,52
» bicrête	28,30	1,60	29,57	2,26	— 1,27	— 4,48
Périmètre minimal du cou	36,02	1,62	31,02	1,42	5,00	13,88
» du thorax	93,79	4,78	82,77	4,18	11,02	11,74
» de l'abdomen	75,56	4,88	66,46	4,44	9,10	12,04
Membre supérieur.						
Longueur du membre supérieur	74,78	3,88	69,88	3,41	4,90	6,55
» du bras	31,80	2,07	30,50	1,69	1,30	4,08
» de l'avant-bras	25,39	1,47	22,85	1,18	2,54	10,00
» de la main	189,31	8,78	178,05	8,65	11,26	5,94
Périmètre maximal du bras	28,67	1,89	26,67	1,98	2,00	6,97
» maximal de l'avant-bras	25,86	1,48	22,79	1,31	3,07	11,87
» minimal de l'avant-bras	16,89	1,05	14,95	0,87	1,94	11,48

	Hommes. M.	Hommes. σ.	Femmes. M.	Femmes. σ.	H—F.	(H—F) 100 / H
Membre inférieur.						
Hauteur ilio-spinale	94.65	5,20	89.99	4,27	4,66	4,92
Longueur de la cuisse	49.20	2.80	48.08	2.55	1,12	2,27
» de la jambe	37.81	2,40	34.97	2,27	2.84	7,51
» du pied	26,41	1,35	24,22	1,02	2,19	8,29
Périmètre maximal de la cuisse	51,60	3.41	53.98	3.43	— 2.38	— 4,61
» maximal de la jambe	34,81	2,23	34,22	2,04	0,59	1,69
» minimal de la jambe	22,03	1,49	21.12	1,40	0,91	4,13
Tête.						
Périmètre céphalique	575,35	17,85	558.70	13.50	16,65	3,18
Longueur maximale de la tète	192.90	7,13	183,53	5,37	9,37	4,85
Largeur maximale de la tète	153.86	6,47	151.06	4.93	2.80	1,81
» frontale minimale	106.84	4,86	105.90	4.86	0.94	0.87
» bizygomatique	140.28	5,46	133,94	4.97	6.34	4.51
Hauteur faciale morphologique	123.55	5,97	113.67	6.05	9.88	7.99
Largeur bigoniaque	107,55	5.43	99.83	5.68	7,72	7,17
Hauteur du nez	53.77	3,56	52,40	3,98	1,37	2,54
Largeur du nez	34.97	2,66	31.46	2.31	3,51	10,03
Hauteur de la bouche	16.42	3,25	16,65	2,66	— 0,23	— 1,40
Largeur de la bouche	52,30	3.45	48.38	3,64	3,92	7.49

2. *Mesures relatives.* — Sur 32 mesures exprimées en pour-cent de la stature et concernant le corps, 6 seulement fournissent des différences nettes : la largeur bicrête relative et le périmètre maximal de la cuisse

Principales mesures relatives.

	H.	F.	H—F.	(H—F) 100 / H
Longueur antérieure du tronc	30.40	29,74	0,66	2,17
Largeur biacromiale	23,08	22,32	0,76	3,29
» bicrête	16.68	18,43	—1,75	— 8,49
Périmètre minimal du cou	21,23	19,33	1,90	8.94
» du thorax	55,29	51,58	3,71	6,71
» de l'abdomen	44.54	41,42	3,12	7,00
Longueur du membre supérieur	44.08	43,55	0,53	1,20
» du bras	18,74	19,01	—0,27	— 1,44
» de l'avant-bras	14,96	14,24	0,72	4,81
» de la main	11,15	11,09	0,06	0,53
Périmètre maximal du bras	16,90	16,62	0,28	1,65
» maximal de l'avant-bras	15.24	14,20	1,04	6,82
» minimal de l'avant-bras	9.95	9,31	0,64	6.43
Hauteur ilio-spinale	55,79	56,08	—0,29	— 0,51
Longueur de la cuisse	29,00	29,96	—0,96	— 3,31
» de la jambe	22,28	21,79	0,49	2,19
» du pied	15,56	15,09	0,47	3,02
Périmètre maximal de la cuisse	30,41	33,64	—3,23	—10,62
» maximal de la jambe	20,52	21,32	—0,80	— 3,89
» minimal de la jambe	12,98	13,16	—0,18	— 1,38

relatif, plus élevés chez la Femme; les périmètres minimal du cou, de l'abdomen, maximal de l'avant-bras et du thorax relatifs, plus grands chez l'Homme. Ces mesures ont été calculées avec les moyennes des mesures absolues et de la stature.

3. *Indices classiques.* — Le meilleur indice classique de différenciation sexuelle, l'indice acromio-iliaque, est supérieur chez la Femme, celle-ci ayant les épaules plus étroites que l'Homme et le bassin plus large. Pour le corps, les deux indices fournissant les différences les plus nettes, après l'indice thoracique également supérieur chez la Femme, sont les indices brachial et crural, supérieurs chez l'Homme.

Pour la tête, sont supérieurs chez la Femme les indices buccal, fronto-zygomatique, céphalique et fronto-pariétal. Les neuf autres sont supérieurs chez l'Homme, l'indice nasal fournissant la plus grande différence, et les indices auriculaire et facial supérieur donnant des différences infimes.

PRINCIPAUX INDICES (2).

	H.	F.	H—F.	$\frac{(H-F\ 100)}{H}$.
CORPS.				
Indice acromio-iliaque*	72,32	82,53	—10,21	—14,11
» thoracique	136,26	144,98	— 8,72	— 6,39
» brachial*	79,86	74,94	4,92	6,16
» de la main	45,71	43,39	2,32	5,07
» intermembral	79,00	77,65	1,35	1,70
» crural*	76,85	72,84	4,01	5,21
» du pied	39,15	39,14	0,01	0,02
TÊTE.				
Indice céphalique	79,76	82,30	— 2,54	— 3,18
» fronto-pariétal	69,43	70,10	— 0,67	— 0,96
» transverso-zygomatique	91,17	88,66	2,51	2,75
» fronto-zygomatique	76,16	79,06	— 2,90	— 3,80
» facial morphologique	88,07	84,86	3,21	3,64
» zygo-mandibulaire	76,66	74,53	2,13	2,77
» nasal	65,03	60,03	5,00	7,68
» buccal	31,39	34,41	— 3,02	— 9,62

(1) Les mesures du corps sont exprimées en kilogrammes et centimètres, sauf la longueur de la main exprimée en millimètres ainsi que toutes les mesures de la tête.

(2) Tous ces indices ont été calculés à partir des moyennes des mesures composantes, sauf les indices marqués d'un astérisque (moyennes des indices individuels).

(*Laboratoire d'Anthropologie du Musée de l'Homme.*)

ZOOLOGIE. — *La zonation de la faune au mont Nimba (Guinée).* Note (*) de MM. **Maxime Lamotte** et **Roger Roy**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Le mont Nimba, aux frontières de la Guinée, du Libéria et de la Côte d'Ivoire, culmine à 1750 m, soit 1200 m au-dessus de la plaine environnante [1]. Son altitude est suffisante pour déterminer des différences climatiques accentuées et, conjointement, la présence de peuplements végétaux originaux, dont le plus important est une prairie montagnarde qui couvre la majeure partie des crêtes au-dessus de 900 m.

Rigueur du climat — où alternent deux saisons excessivement contrastées — et pauvreté du milieu végétal entraînent un appauvrissement très marqué de la faune : beaucoup de formes des milieux herbacés de la région ne s'élèvent pas au-dessus d'une altitude limite bien inférieure à celle des sommets. Pour des centaines d'espèces, cette limite est voisine de 800-900 m : elles n'interviennent donc pas dans le peuplement de la prairie d'altitude (*fig.*, type A). Pour un certain nombre, la limite est de 1100 à 1200 m, et elles participent donc seulement au peuplement de la zone inférieure de la prairie : la Fourmi *Paltothyreus tarsatus* Fabricius par exemple (type B).

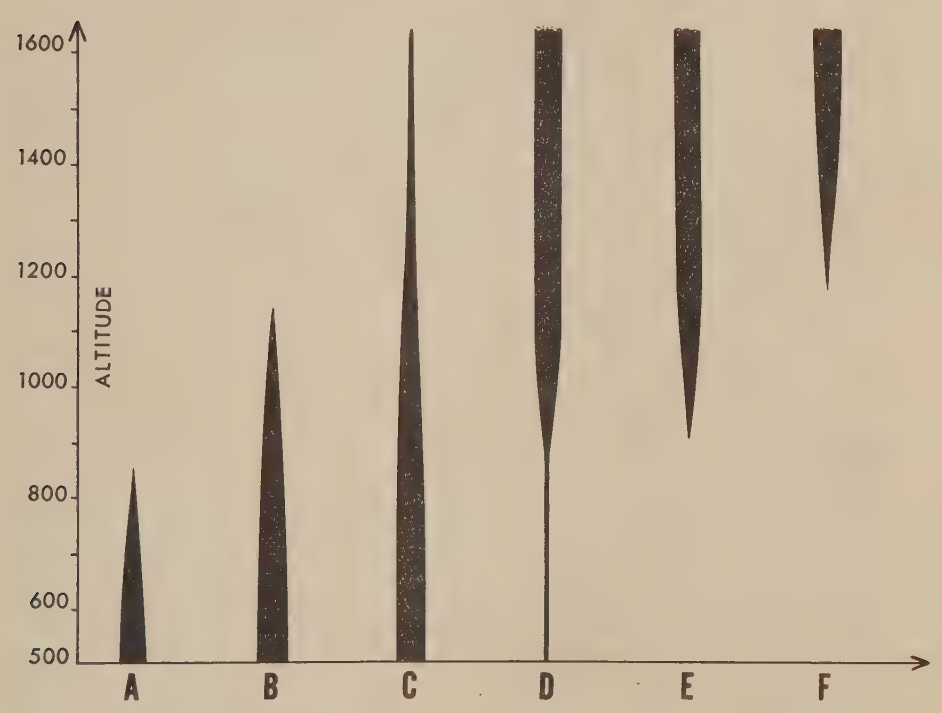
L'essentiel du peuplement de la prairie d'altitude peut être rangé en deux catégories principales.

La première renferme des formes de plaine qui sont simplement plus tolérantes que les autres aux variations climatiques et notamment au froid. Parmi elles le Termite *Rostrotermes cornutus* Grassé, la Blatte *Cartoblatta lamottei* Princis, la Mante *Danuria buchholzi* Gerstaecker, les Fourmis *Euponera caffraria* Emery et *Crematogaster impressa* Emery n'atteignent pas, ou guère, les crêtes (type C). Au contraire, des formes comme la Mante *Miomantis misana* (Giglio-Tos), les Acridiens *Cannula karschi* Kirby et *Odontomelus togoensis* Ramme, l'Opilion *Prolacurbs villiersi* Roewer, sont abondantes en prairie d'altitude alors que leurs densités sont bien plus faibles en plaine (type D).

A côté de ces éléments qui se retrouvent en plaine, les zones élevées du Nimba abritent des espèces strictement orophiles. Malgré la faible superficie totale du milieu montagnard — à peine quelques dizaines de kilomètres carrés — le nombre de ces formes est loin d'être négligeable et certaines sont représentées par un très grand nombre d'individus.

Toutes ont pour limite inférieure de leur répartition une cote comprise entre 900 et 1200 m. Ainsi la Blatte *Epilampra pluriramosa* (Karny), les

Orthoptères *Homorocoryphus brevipennis* Chopard et *Pteronemobius albolineatus* Chopard, la Fourmi *Camponotus trægaordhi* Santschi, descendent depuis les crêtes jusqu'à la limite inférieure de la prairie, vers 1000 à 900 m (type E). Le Gastéropode *Gonaxis lamottei* Binder, les Acridiens *Platyphymus nimbaensis* Chopard et *Parga lamottei* Chopard, et surtout le Batracien *Nectophrynoides occidentalis* Angel, sont au contraire limités à la zone supérieure, au-dessus de 1200 m (type F).



Types de répartition des espèces animales avec l'altitude au Mont Nimba. A et B, espèces planitiaires; C, espèces plus ou moins indifférentes; D, espèces pseudo-orophiles; E et F, espèces orophiles.

La répartition des espèces en fonction de l'altitude est, on le voit, déterminée avec rigueur. Au-dessus d'une région planitiaire à faune riche et relativement variée, une zone montagnarde, de 900 à 1750 m d'altitude, occupée en grande partie par une « prairie », abrite une faune dont la double caractéristique est d'être très appauvrie au total mais de renfermer néanmoins une quantité notable d'espèces orophiles. Au sein de cette zone montagnarde, une subdivision existe vers 1200 m, limite supérieure de diverses espèces de plaine et limite inférieure de certaines espèces orophiles.

Quoique peu importante, la dénivellation n'en a donc pas moins permis l'établissement de distribution altitudinales très nettes, que la rudesse des

pentes, en diminuant l'importance des zones de transition, rend plus schématiques encore : à une décantation massive des formes planitiaires se superpose dans la zone supérieure l'apparition de formes orophiles particulières.

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) † J. C. Leclerc, † J. Richard-Molard, M. Lamotte, G. Rougerie et R. Portères, *La chaîne du Nimba. Essai géographique*, Mémoire I. F. A. N., nº 43, 1955.

(*Laboratoire de Zoologie, École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

EMBRYOLOGIE. — *Observations* in vivo *de la transformation des médulloblastes en neurocytes chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Raoul-Michel May**, Mlle **Bernadette Courtey** et M. **Jean-Pierre Denèfle**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis les premières observations *in vivo* de Harrison (1) sur la croissance des expansions neuroblastiques des cellules médullaires, la plupart des auteurs qui se sont occupés de ce problème se sont adressés aux ganglions nerveux : Huzella (2), Levi et Godina (3).

Afin de déterminer les tout premiers stades de transformation des médulloblastes en neuroblastes puis en neurocytes, nous avons appliqué la technique de l'un de nous (4) sur la culture de fragments médullaires d'embryons de Poulet après sept jours d'incubation. L'étude *in vivo* au contraste de phase et au moyen de la cinématographie se fait au mieux en utilisant la technique de la chambre à huile de de Fonbrune (5) que nous avons adaptée au contraste de phase (6).

1° Après une heure de culture, la surface du fragment médullaire (*fig.* 1) se présente sous forme d'un amas de cellules rondes indifférenciées; elle est animée d'une pulsation rapide bien mise en évidence par la cinématographie en prenant une image toutes les 10 s. Cette pulsation est due à des mouvements individuels des cellules. Leur cytoplasme renferme des petits granules sombres en état de constante agitation.

2° Les noyaux ronds sont nettement visibles mais, pour les observer plus en détail, nous avons isolé mécaniquement des groupes de quelques cellules ou même des cellules individuelles (*fig.* 2). On peut alors observer une rotation du noyau qui se surajoute à la pulsation cellulaire. Cette rotation,

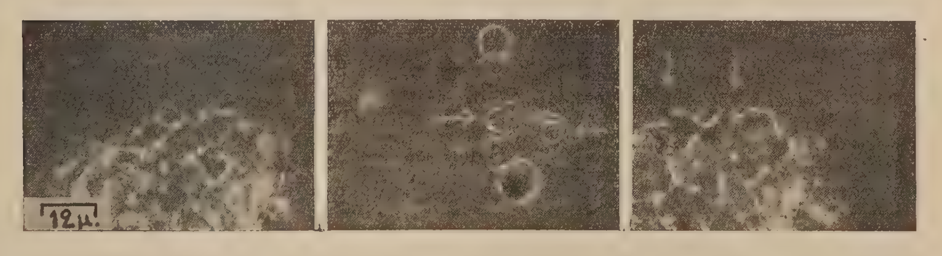


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Aspect au contraste de phase de la surface du fragment médullaire après 1 h de culture. Amas de cellules rondes indifférenciées.

Fig. 2. — Médulloblastes isolés pour montrer l'aspect de leur noyau (indiqués par des flèches).

Fig. 3. — Formation de cônes périphériques (indiqués par des flèches).

lente, est pendulaire; en général le noyau tourne d'un quart à une demi-circonférence pour revenir à sa position initiale; ce mouvement est plus ou moins saccadé.

3° Dès ce moment certains des médulloblastes possèdent un ou plusieurs petits cônes périphériques (*fig.* 3). A l'apparition de ces cônes les pulsations cellulaires cessent; il semble qu'on puisse dès lors considérer ces cellules comme des neuroblastes. Un cône par cellule s'allonge rapidement (*fig.* 4)

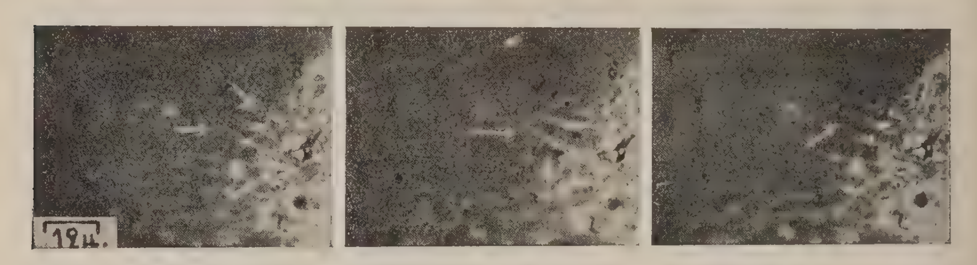


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 4. — Allongement des cônes et formation des vacuoles.
Fig. 5. — Le corps cellulaire rond devient piriforme; épaississement de l'expansion.
Fig. 6. — Différenciation terminale de l'expansion après 5 h de culture.

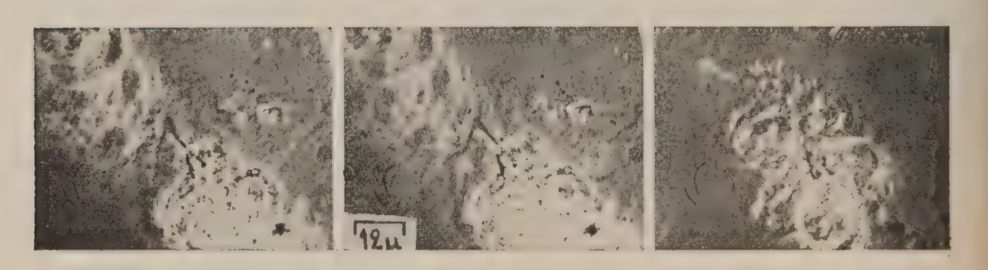


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 7. — Courbure de la moitié distale de l'expansion vers le péricaryon.
Fig. 8. — Accentuation de la courbure et ramifications latérales.
Fig. 9. — L'expansion acquiert une orientation rectiligne définitive.

et au centre de cette expansion apparaissent des espaces vacuolaires allongés. De rond, le corps cellulaire devient alors piriforme (*fig.* 5) et une partie de sa masse s'intègre à l'expansion en croissance par poussées successives; l'expansion s'épaissit mais ne possède encore aucune différenciation terminale; seules de légères excroissances latérales apparaissent parfois.

4° Cinq heures environ après la mise en culture des différenciations terminales (*fig.* 6) s'établissent, formant des angles variés avec l'axe de l'expansion. Dès ce moment la croissance est accélérée, mais désorientée.

Les terminaisons, en effet, loin de croître en ligne droite, se courbent vers leur péricaryon (*fig.* 7). Cette courbure peut aller jusqu'à un étalement de la moitié distale de l'expansion sur la surface du fragment (*fig.* 8); plusieurs ramifications s'étant formées, chacune de celles-ci a une orientation différente, parfois formant angle droit avec l'axe de l'expansion; l'ensemble prend alors un aspect anastomotique. Ce n'est qu'un peu plus tard qu'une direction définitive plus ou moins rectiligne (*fig.* 9) est acquise, presque toujours perpendiculaire à l'explant; la croissance ultérieure de l'expansion accentuera cette orientation.

Conclusions. — Avant la transformation des médulloblastes en neuroblastes on observe une pulsation cellulaire, une agitation des granules cytoplasmiques et une oscillation pendulaire des noyaux; le premier indice de leur transformation se voit sous forme de petits cônes; l'allongement de ceux-ci s'accompagne de la transformation piriforme de la cellule jusque-là ronde; des protubérances latérales apparaissent avant les ramifications terminales des expansions. Celles-ci sont d'abord désorientées, se courbant vers leur péricaryon d'origine, puis croissent en direction rectiligne.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) R. G. Harrison, *Soc. Exper. Biol. Med. Proc.*, 4, 1906-1907, p. 140-143.
(2) T. Huzella, *C. R. Ass. Anat.*, 33, 1938, p. 235-241.
(3) G. Levi et G. Godina, *C. R. Ass. Anat.*, 107, 1960, p. 461-465.
(4) R. M. May et M. J. Thillard, *Arch. Biol.*, 65, n° 3, 1954, p. 339-362.
(5) P. de Fonbrune, *Technique de micromanipulation*, Masson, Paris, 1949, p. 1-200.
(6) B. Courtey et J.-P. Denèfle, *C. R. Ass. Anat.*, 2, 1959, p. 201-209.

(*Laboratoire de Zoologie, Anatomie comparée,*
Faculté des Sciences, Paris,
Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Potentiels générateurs par activation mécanique de la membrane somatique.* Note (*) de M. **Nicolas Chalazonitis** et Mme **Angélique Arvanitaki-Chalazonitis**, présentée par M. Robert Courrier.

Le soma géant d'*Aplysia* réagit à une compression locale réversible imprimée sur sa membrane par un potentiel générateur gradué en fonction de l'intensité du stimulus. Au seuil, une décharge de pointes se superpose au potentiel générateur. Potentiel générateur et décharge de pointes sont abolis par l'incidence de potentiels postsynaptiques d'inhibition.

On savait déjà qu'une simple compression sur la membrane du neurone ganglionnaire d'*Aplysia* à l'aide d'un microïnstrument non pénétrant constitue un stimulus mécanique suffisant à susciter la réponse somatique (1). Par ailleurs, les neurones spinaux des Vertébrés ont eux aussi révélé des propriétés mécanoréceptrices (2). A cause de l'intérêt fondamental qui s'attache aux processus de l'excitation mécanique, il était opportun d'en reprendre systématiquement l'étude sur les somata géants d'*Aplysia*, par dérivation intracellulaire de l'activité.

L'excitation mécanique fut pratiquée à la surface du soma par l'extrémité d'un microïnstrument en verre ($\simeq 6\,\mu^2$ de section terminale) soit directement, par rapide déformation locale réversible imprimée sur la membrane même du soma examiné, soit indirectement par tension de cette dernière, la déformation étant appliquée sur des cellules névrogliques immédiatement voisines. L'amplitude Π du déplacement imprimé à l'instrument mû par un micromanipulateur spécialement étudié, était contrôlée sur une échelle graduée en microns. Le temps d'établissement de la compression étant constant au cours de l'expérience, la rapidité d'application du stimulus, $d\Pi/dt$, était proportionnelle à l'amplitude de la compression. L'activité bioélectrique était enregistrée par une microélectrode pénétrant dans le soma approximativement à $400\,\mu$ de distance de l'instrument de compression et à l'abri des mouvements de ce dernier.

On démontre ainsi deux ordres de réponses au stimulus mécanique :

Potentiel « générateur ». — D'une part, dès l'application de la déformation une lente dépolarisation se développe et acquiert une pente mesurable avec une latence inférieure à 10 ms. Après avoir atteint un maximum, la dépolarisation décroît lentement vers le niveau initial du potentiel de membrane. Fréquemment une onde consécutive de surpolarisation transitoire se développe. L'amplitude et la pente maximales de la dépolarisation ainsi que la rapidité avec laquelle ces deux valeurs sont atteintes, croissent en fonction de Π et de $d\Pi/dt$ (*fig.* 1).

Cette lente onde de dépolarisation, signe bioélectrique immédiat des transitions initiées par le stimulus mécanique est proprement de la nature

des potentiels dits « générateurs ». Il est enregistré pur lorsque sa pente maximale ne dépasse pas 25 mV/s et que son amplitude maximale reste inférieure à 10 mV (*fig.* 1, A et B). Au-dessus, une décharge de pointes est initiée et se superpose au potentiel générateur.

Décharge de pointes. — Celle-ci atteint d'emblée une fréquence maximale croissant en fonction de la pente maximale du potentil générateur, en

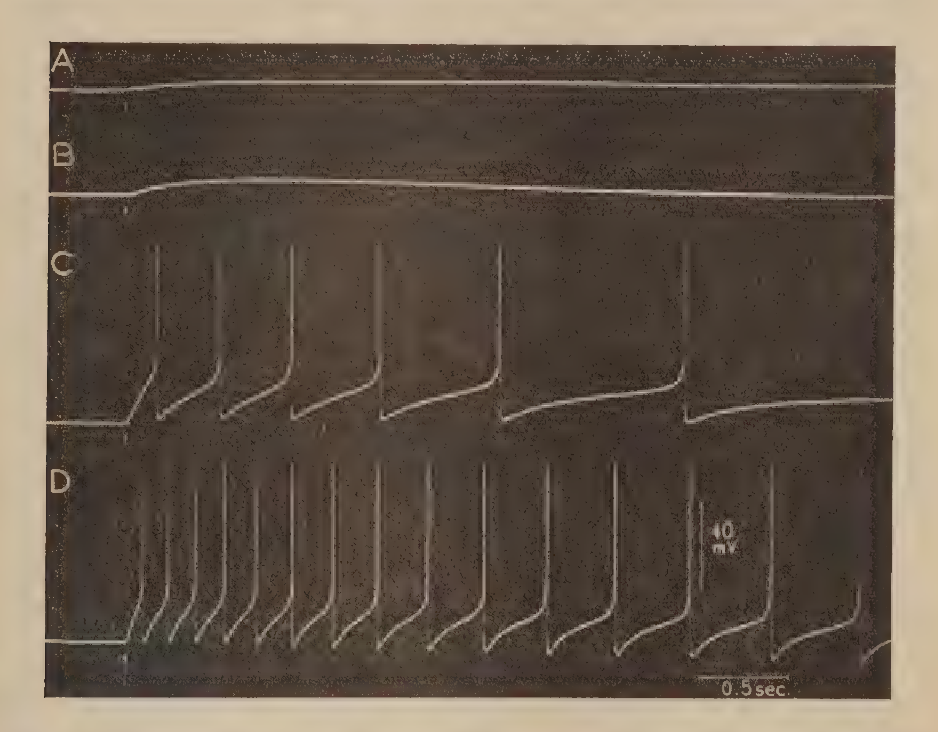


Fig. 1. — Potentiels générateurs gradués et décharges de pointes sur un soma géant d'*Aplysia* (diamètre : 700 μ) en réponse à des compressions locales imprimées sur sa membrane.

Déformations d'amplitudes croissantes, respectivement de *haut en bas* : 4, 8, 16 et 32 μ. Faisant immédiatement suite à l'application du stimulus (signal, flèches), se développe le potentiel générateur. La pente maximale, respectivement de *haut en bas* : 13, 28, 144 et 298 mV/s, croît en fonction de l'intensité du stimulus.

En A et B, le potentiel générateur reste sous-liminaire et se développe pur. En C et D, au potentiel générateur se superpose une décharge de pointes dont la fréquence croît avec la pente maximale du potentiel générateur.

conséquence en fonction de l'intensité du stimulus (*fig.* 1, C et D). Il est difficile de mettre en relation la fréquence maximale atteinte par les pointes de la décharge, avec l'amplitude maximale du potentiel générateur. En effet, l'intensité du stimulus croissant au-dessus de la valeur seuil, la première pointe de la décharge survient de plus en plus précoce, avant que l'amplitude maximale du potentiel générateur ait été atteinte (*fig.* 1, C et D).

Les pointes se réitèrent à fréquence élevée, leurs phases d'hyperpolarisation consécutive interfèrent avec le potentiel générateur et n'en permettent pas une mesure de l'amplitude maximale.

Après la phase dynamique initiale, la fréquence des pointes décroît lentement vers une valeur plus basse, à laquelle elle se maintient plus ou moins longuement. Ce déclin de la fréquence n'est pas exclusivement attribuable à un processus d'adaptation au stimulus, de la membrane somatique : l'amplitude de la déformation et la transmission spatiale des tensions s'atténuent en fonction du temps, du fait de réactions viscoélastiques du système.

L'analyse des réactions de la cellule nerveuse au stimulus mécanique retient l'intérêt à deux titres :

D'une part, les données reproduisent fondamentalement celles qui furent établies sur les récepteurs sensoriels tactiles (3) et en particulier sur le récepteur de tension des Crustacés (4), (5). Avec ce dernier, le parallélisme se poursuit par le fait que des afférences synaptiques d'inhibition atteignant le soma pendant le développement du potentiel générateur suscité par le stimulus mécanique, repolarisent ou hyperpolarisent la membrane inhibant la décharge de pointes. L'effet est fonction de la fréquence des PPSI. Ce simple soma ganglionnaire offre ainsi une préparation particulièrement favorable à l'étude des sites et mécanismes cellulaires transducteurs de l'énergie mécanique en énergie bioélectrique.

D'autre part, cette sensibilité relativement élevée de la cellule nerveuse aux actions mécaniques introduit la question de la part possible qui reviendrait à ces dernières parmi les mécanismes régulateurs des activités centrales et attire l'attention sur deux sources probables d'actions mécaniques :

a. Les variations de la pression sanguine et du tonus vasculaire au niveau des capillaires embrassant étroitement la cellule nerveuse seraient à l'origine de compressions et tensions localisées d'amplitude significative.

b. Les cellules gliales qui contactent étroitement la membrane somatique (6) sont douées de propriétés contractiles (7) facilement observables sur le ganglion d'*Aplysia*. Elles soumettraient de ce fait la membrane à de subtiles tractions déterminant des variations graduées de son potentiel, suffisantes à moduler l'activité spontanée de la cellule et sa responsivité aux afférences synaptiques.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Arch. Sc. Physiol.*, 3, 1949, p. 547-566.
(2) J. Alanis et B. H. C. Matthews, *J. Physiol.*, 117, 1952, p 59 P.
(3) J. A. B. Gray et M. Sato, *J. Physiol.*, 122, 1953, p. 610-636.
(4) E. Eyzaguirre et S. W. Kuffler, *J. Gen. Physiol.*, 39, 1955, p. 87-119 et 121-153.
(5) S. W. Kuffler et C. Eyzaguirre, *J. Gen. Physiol.*, 39, 1955, p. 155-184.
(6) N. Chalazonitis, *in Symposium on Nervous Inhibition*, Pergamon Press, 1961 (sous presse).
(7) J. J. Chang et W. Hild, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 53, 1959, p. 139-144.

ENDOCRINOLOGIE. — *Autogreffe d'hypophyse et ovoimplantation chez la ratte injectée de progestérone.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Meunier** et **Gaston Mayer**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte, l'administration de Progestérone permet l'ovoimplantation après hypophysectomie ou après autogreffe hypophysaire. Dans le premier cas, les corps jaunes et le développement mammaire ne sont pas stimulés avant la nidation, alors qu'ils le sont dans le cas des autogreffes hypophysaires.

Chez la Ratte, l'autotransplantation de l'hypophyse sous la capsule du rein provoque l'apparition d'un état hormonal voisin de celui de la lactation. Il est caractérisé d'une part, par la suspension du cycle ovarien et l'absence de sécrétion d'œstrogène, phénomènes relevant de la carence en gonadotrophines FSH et LH, d'autre part par le maintien de corps jaunes actifs et la sécrétion mammaire, phénomènes dus à la présence de prolactine (LTH) dans l'économie [*cf.* Nikitowitch-Winer et J.W. Everett ([1]) J. J. Alloiteau ([2]), J. M. Meunier et G. Mayer ([3])].

Des recherches antérieures ont montré [J. M. Meunier et G. Mayer ([3])] qu'un tel état hormonal, caractérisé par la présence d'un certain taux de progestérone et l'absence d'œstrogène, est favorable à l'interruption du développement des œufs fécondés en empêchant leur implantation à la date normale. L'injection de faibles doses d'œstrogène à des rattes dont l'hypophyse a été greffée dans le rein permet, soit la nidation normale, soit l'implantation retardée, suivant le moment de l'administration de l'œstrogène.

Nous avons voulu savoir si, chez la Ratte, après autogreffe de l'hypophyse au début de la grossesse, l'administration de progestérone pouvait elle aussi, comme l'œstrogène, permettre l'ovoimplantation normale des œufs fécondés.

Techniques. — Des rattes de souche Wistar pesant de 150 à 180 g ont été utilisées. L'hypophysectomie et la transplantation de l'hypophyse sous la capsule du rein sont réalisées le 1er ou le 4e jour de la grossesse (le 1er jour est celui de la découverte du bouchon vaginal). Les animaux sont maintenus à température constante (27°C) et reçoivent un régime standard. Ils sont injectés quotidiennement de 10 mg de progestérone par voie intramusculaire, à partir du moment de l'opération jusqu'au 12e jour de la grossesse, veille de leur sacrifice. La vitalité et la structure des greffons sont vérifiées par l'examen cytologique, et l'absence de restes pituitaires dans la selle turcique a été confirmée par l'examen microscopique de la base du crâne. Parmi toutes les rattes opérées, 30 ont été retenues qui répondent à ces critères.

Résultats. — 1. *Hypophysectomie au 1er jour, sans greffe d'hypophyse.* — Les résultats obtenus sont différents, suivant qu'il y a eu nidation ou non.

Lorsque les œufs se sont implantés dans les délais normaux, les corps jaunes ovariens sont généralement volumineux, florides, et présentent tous les signes cytologiques de l'activité sécrétoire. L'épithélium vaginal tend à prendre l'aspect gravidique polystratifié mucipare. La glande mammaire se développe, les formations lobulaires sont nombreuses, mais les acini ne secrètent pas.

Chez les rattes qui ne présentent pas d'ovoimplantation, les corps jaunes ovariens sont petits et involués, la muqueuse vaginale porte un épithélium bistratifié. La glande mammaire n'est pas développée et ne présente aucun signe d'activité sécrétoire.

2. *Hypophysectomie et greffe de l'hypophyse dans le rein.* — *a.* Lorsque les deux opérations sont effectuées au 4e jour de la grossesse, la nidation a généralement lieu vers la date normale, si l'on en juge d'après la taille des renflements utérins contenant embryons et placenta. Les corps jaunes ovariens sont volumineux et actifs. Les greffons sont bien conservés et abondamment vascularisés. La glande mammaire est développée mais ne secrète pas et l'épithélium vaginal tend à prendre le type polystratifié mucipare.

b. Les rattes subissant l'hypophysectomie et la greffe de l'hypophyse le 1er jour de la grossesse, sont divisées en deux lots, suivant qu'elles subissent ou non le même jour la ligature des trompes utérines. Il fallait en effet vérifier ce qui, dans les résultats obtenus, revient à la présence du placenta et à celle du greffon hypophysaire. La ligature tubaire empêchant les œufs de gagner l'utérus, permet d'éliminer l'action du placenta.

— Les rattes dont les cornes utérines sont stériles par ligature des trompes ou par absence de nidation, présentent de gros corps jaunes ovariens florides. L'épithélium vaginal est bistratifié, la glande mammaire est développée, mais il n'y a pas de lactogenèse.

— Les rattes qui portent une grossesse en évolution ont également au 13e jour des corps jaunes florides, une muqueuse vaginale de type intermédiaire entre celui de lactation et celui de grossesse, une glande mammaire bien développée, mais non lactante.

L'une de ces rattes a poursuivi sa grossesse jusqu'au 27e jour (l'administration de Progestérone a été arrêtée au 12e jour). Son développement mammaire était très important et ses acini commençaient à secréter, ses corps jaunes paraissaient actifs et sa muqueuse vaginale était typiquement gravidique. Le greffon hypophysaire était très développé.

Commentaires. — Le rôle du greffon hypophysaire est démontré par la comparaison des résultats obtenus chez des rattes non gravides hypophysectomisées et avec ceux observés chez les animaux qui ne présentent pas de grossesse et qui portent un greffon hypophysaire. L'involution des corps jaunes et l'absence de développement mammaire, dans le premier cas, contraste avec le maintien des corps jaunes florides, et la présence de lobules

et d'acini mammaires, dans le deuxième cas. Ces résultats sont dûs à la sécrétion par le greffon de prolactine, qui chez la Ratte, est l'hormone lutéotrophique (LTH) [*cf.* L. Desclin (4); J. W. Everett (5); J. J. Alloiteau (2); J. M. Meunier et G. Mayer (3)], et qui semble être nécessaire pour que l'action des hormones ovariennes puisse s'exercer sur la croissance de la glande mammaire. L'absence de sécrétion mammaire est vraisemblablement due à l'administration de fortes doses de progestérone [*cf.* G. Mayer et R. Canivenc (6)]. Celle-ci n'empêche pas le maintien des corps jaunes. Le rôle du placenta est mis en évidence par la comparaison des résultats obtenus chez les rattes gravides et celles qui ne le sont pas. C'est à lui qu'il faut attribuer les modifications de la muqueuse vaginale par rapport à celle des animaux portant des greffons, mais non gravides, ainsi que la présence d'une glande mammaire développée et de corps jaunes florides chez des rattes gravides hypophysectomisées, ne portant pas de greffon. Ce dernier résultat permet d'envisager la possibilité d'une stimulation, grâce au développement du placenta, de corps jaunes latents que l'hypophysectomie a privés d'activité fonctionnelle.

Nombre d'animaux.	Date de l'hypophysectomie (jour de la grossesse).	Date de l'autogreffe de l'hypophyse.	Durée du traitement par la progestérone (10 mg/jour).	Date du sacrifice.	Nombre d'animaux présentant des nidations.	Nombre total d'insertions.
12.....	1er jour	1er jour	1er au 12e jour	13e jour	9	51
4.....	4e »	4e »	4e au 12e »	13e »	3	32
5.....	1er »	1er »	1er au 12e »	13e »	0	0
	Ligature tubaire bilatérale					
9.....	1er jour	0 greffe	1er au 12e »	13e »	6	37

D'autres problèmes exigent de nouvelles recherches, en particulier ceux qui concernent l'action du placenta sur la corticosurrénale et la thyroïde involuées après autogreffe hypophysaire, et l'éventuelle action du placenta sur le greffon pituitaire.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) M. Nikitowitch-Winer et J. W. Everett, *Endocrinology*, 62, 1958, p. 522.

(2) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1047.

(3) J. M. Meunier et G. Mayer, *Bull. Soc. Roy. Belge de Gynec. et Obst.*, 30, 1960, p. 529.

(4) L. Desclin, *Ann. Endocrinol.*, 11, 1950, p. 656.

(5) J. W. Everett in A. Gorbman, *Comparative Endocrinology*, J. Wiley and Sons, New York, 1959, p. 174-186.

(6) R. Canivenc et G. Mayer, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1692.

(*Laboratoire d'Anatomie générale et d'Histologie, Faculté de Médecine de Bordeaux et Department of Anatomy, University of Birmingham.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches sur le contrôle endocrinien de la teneur du foie en cholestérol chez le fœtus de Rat.* Note de M. **Luc-Olivier Picon**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez les fœtus de Rat, l'hypophysectomie par décapitation augmente la teneur en cholestérol du foie de façon significative. Encore plus marquée lorsque la femelle gestante est surrénalectomisée, cette augmentation du cholestérol hépatique fœtal peut être réduite par l'injection de cortisone et supprimée par l'injection d'ACTH.

On possède encore peu de renseignements sur le rôle des glandes endocrines dans le métabolisme lipidique du fœtus. Chez le Lapin, la teneur du corps en lipides qui augmente à la fin de la vie fœtale ([1]) est influencée par la sécrétion thyroïdienne ([2]) et il en est probablement de même des lipides sanguins ([3]).

Les résultats présentés dans cette Note sont relatifs à la teneur du foie en cholestérol chez des fœtus de Rat témoins, thyroïdectomisés, ou décapités, certains de ces derniers ayant en outre été soumis à des injections de diverses hormones.

Matériel et techniques. — La décapitation des fœtus a été effectuée au stade de 18 jours et demi ou de 19 jours et demi *post coïtum* (*p. c.*) sur des rattes normales ou ayant subi au préalable à 16 jours et demi *p. c.* une surrénalectomie bilatérale.

La décapitation fœtale a été faite selon la technique de Jost ([4]) et dans le même temps opératoire certains fœtus décapités ont été injectés sous la peau du dos, soit de thyroxine en suspension aqueuse (0,1 mg par fœtus), soit d'acétate de cortisone en suspension microcristalline (1,25 mg par fœtus), soit enfin de corticostimuline en suspension huileuse.

Deux préparations de corticostimuline ont été utilisées, l'une d'ACTH Organon à la dose de 2 mg par fœtus, l'autre d'α_s-ACTH, préparation hautement purifiée que nous devons à l'obligeance du Professeur Li, à la dose de 1 mg par fœtus.

Les thyroïdectomies fœtales ont été pratiquées à 19 jours et demi *p. c.* selon une technique déjà décrite chez le fœtus de Lapin ([2]), ([5]).

Les femelles ont été sacrifiées à 21 jours et demi *p. c.* et les fœtus prélevés par césarienne.

La teneur en cholestérol du foie a été déterminée par la méthode de Delsal ([6]).

Résultats. — *Fœtus opérés à* 18 *jours et demi*, *mère normale* (tableau I). — Les fœtus décapités, non injectés, ont une teneur en cholestérol hépatique supérieure à celle des témoins; la différence entre ces deux groupes d'animaux est significative (coefficient *p* de Fisher inférieur à 0,01).

Les décapités injectés de cortisone ont une teneur en cholestérol hépatique intermédiaire entre celle des décapités non injectés et celle des témoins.

Les décapités injectés de thyroxine diffèrent très peu et de façon non significative des décapités simples.

TABLEAU I.

Teneur du foie en cholestérol en milligrammes par gramme de foie frais.

Fœtus opérés à 18 jours et demi, prélevés à 21 jours et demi.

Animal considéré.	État de la mère.	Nombre de cas.	Cholestérol (moyennes et entre parenthèses extrêmes).	Déviation standard.
Mère	Normale	11	2,13 (1,73-2,85)	0,34
	Surrénalectomisée	21	2,74 (1,77-3,50)	0,48
Fœtus témoins	Normale	23	1,55 (1,02-2,04)	0,23
	Surrénalectomisée	37	1,71 (1,19-2,18)	0,24
Fœtus décapités	Normale	16	2,24 (1,78-3,01)	0,37
	Surrénalectomisée	9	2,76 (2,40-3,16)	0,26
Fœtus décapités + acétate de cortisone	Normale	6	1,89 (1,47-2,27)	0,29
	Surrénalectomisée	7	2,22 (1,83-2,48)	0,26
Fœtus décapités + thyroxine.	Normale	12	2,08 (1,94-2,27)	0,11
Fœtus décapités + ACTH Organon	Surrénalectomisée	10	1,73 (1,33-2,24)	0,11
Fœtus décapités+5-ACTH Li.	Surrénalectomisée	2	1,70 (1,69-1,70)	-

2° *Fœtus opérés à* 19 *jours et demi, mère normale* (tableau II). — Les fœtus décapités et non injectés ont une teneur en cholestérol hépatique supérieure à celle des témoins. La différence entre les deux groupes bien qu'un peu moins forte qu'au stade précédent est encore significative (*p* inférieur à 0,01).

Par contre, la thyroïdectomie du fœtus est sans effet sur son cholestérol hépatique.

TABLEAU II.

Teneur du foie en cholestérol en milligrammes par gramme de foie frais.

Fœtus opérés à 19 jours et demi *p. c.* et prélevés à 21 jours et demi.

Mères non surrénalectomisées.

	Nombre de cas.	Moyennes et entre parenthèses extrêmes.	Déviation standard.
Témoins	28	1,52 (1,10-1,74)	0,17
Décapités	17	1,93 (1,54-2,34)	0,29
Thyroïdectomisés	5	1,55 (1,28-1,80)	0,21

3° *Fœtus opérés à* 18 *jours et demi, mères surrénalectomisées* (tableau I). — L'augmentation de la teneur en cholestérol du foie des fœtus décapités et non injectés par rapport aux témoins est particulièrement marquée.

Les fœtus décapités injectés de cortisone ont une teneur en cholestérol hépatique intermédiaire entre celle des fœtus témoins et celle des fœtus décapités non injectés.

Enfin, les fœtus décapités injectés de corticostimuline ont une teneur en cholestérol hépatique presque identique à celle des témoins.

Quant aux femelles gestantes elles-mêmes, la surrénalectomie augmente la teneur de leur foie en cholestérol de façon significative.

Discussion. — Bien que le rôle de la thyroïde dans le métabolisme du cholestérol soit établi de longue date (7) et qu'on ait montré plus récemment que le catabolisme de ce corps est fortement diminué chez le Rat hypothyroïdien (8), il ne semble pas que le défaut d'hormones thyroïdiennes soit la cause de l'augmentation du taux de cholestérol hépatique observée chez le fœtus de Rat décapité : d'une part la thyroïdectomie du fœtus ne produit pas cette augmentation, d'autre part la thyroxine ne prévient pas les effets de la décapitation sur le cholestérol hépatique.

Au contraire, divers faits suggèrent un rôle important des hormones surrénaliennes dans la teneur du foie fœtal en cholestérol.

1° L'acétate de cortisone abaisse le taux du cholestérol hépatique chez les fœtus décapités, bien qu'il ne le ramène pas complètement à la normale.

2° La surrénalectomie maternelle augmente la différence de teneur en cholestérol hépatique entre fœtus témoins et décapités. Il semble que, chez les femelles normales, les hormones surrénaliennes de la mère puissent agir sur les fœtus. Ce fait est à rapprocher des résultats analogues obtenus sur le glycogène hépatique du fœtus de rat (9).

3° Une préparation d'hormone corticotrope très pure a donné des résultats analogues à ceux de la préparation plus courante utilisée d'abord.

4° Chez les fœtus décapités injectés d'ACTH la teneur du foie en cholestérol est d'autant plus faible que les surrénales sont plus volumineuses : pour trois fœtus dont les deux surrénales pesaient de 2 à 2,5 mg la valeur moyenne du cholestérol hépatique était de 2,08 mg par gramme de foie frais.

Cette valeur tombait à 1,69 mg/g pour trois autres fœtus dont les deux surrénales pesaient de 2,5 à 3 mg et enfin à 1,56 mg/g pour six fœtus dont les surrénales pesaient plus de 3 mg.

(1) Observation personnelle non publiée.

(2) A. Jost et L. Picon, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1281.

(3) A. Jost, *Harvey Lectures*, 55, 1961, p. 201-226.

(4) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 273-275.

(5) A. Jost et R. Jacquot, *Ann. Endocrinologie*, 16, 1955, p. 849-872.

(6) J.-L. Delsal, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26, 1944, p. 99-105 et 239-246.

(7) R. P. Cook, *Cholesterol, chemistry, biochemistry and pathology*, Academic press, New-York, 1958, 542 pages.

(8) R. H. Rosenman, M. Friedman et S. O. Byers, *Science*, 114, 1951, p. 210.

(9) R. Jacquot, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 857-866.

(*Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences, Paris.*)

HÉMATOLOGIE. — *Étude expérimentale* in vitro *de l'action des venins sur la morphologie des hématies.* Note (*) de M. **Lucien Balozet**, transmise par M. Edmond Sergent.

Lorsque les hématies des Mammifères se trouvent en présence de solution de venin de serpent, elles perdent leur forme de disque à surfaces biconcaves pour devenir sphériques. Cette modification s'observe *in vivo*, mais encore mieux *in vitro*.

Ce phénomène a été constaté autrefois par S. W. Mitchell et E. T. Reichert (1883) [1], par M. Kaufman (1889) [2]. Ces hématies, devenues sphériques, ne s'agglomèrent plus en piles régulières, en rouleaux. Il en résulte une diminution très considérable de la vitesse de sédimentation (B. Houssay et coll., 1918) [3]. Ces deux actions, dépendantes l'une de l'autre, ont fait l'objet de travaux de Rossignoli (1927) [4], Tomoyama (1935), Fåhraeus, Fåhraeus et Bergenhem (1938) [5] et tout récemment de S. Gitter, S. Kochwa et coll. (1959-1960) [6].

L'action des venins sur les hématies n'est pas directe; elle ne s'exerce pas sur les hématies lavées mises en suspension dans l'eau salée physiologique additionnée de 2 % de polyvinylpyrrolidone (dans l'eau salée physiologique simple, les hématies sont plus ou moins sphériques et se sédimentent mal). Elle ne lèse pas la structure des hématies qui, après avoir été soumises à l'action du venin, peuvent, après lavages dans l'eau salée physiologique, reprendre leur forme discoïde et se sédimenter quand on les remet en suspension dans du plasma ou la solution salée avec le polyvinylpyrrolidone (Subtosan).

La présence d'une certaine quantité de plasma est nécessaire. La technique suivante permet l'observation du phénomène et sa mesure : les solutions de venin sous un volume de 0,2 ml sont mélangées à 0,2 ml de plasma ou de sérum de récolte récente et conservé au réfrigérateur (le sérum inactivé à 56° ou chauffé à 37° pendant 24 h provoque la sphérocytose et le ralentissement de la vitesse de sédimentation). Après 45 mn à l'étuve à 37°, on ajoute à chaque tube 2 ml d'une suspension d'hématies lavées dans la solution salée physiologique additionnée de polyvinylpyrrolidone (1 partie d'hématies et 2 parties de solution salée). Les hématies d'équidés (Cheval ou Ane) sont employées de préférence en raison de leur très grande aptitude à se sédimenter. L'observation de la sédimentation se fait dans les tubes de Westergren.

Dans ces conditions, par exemple, la hauteur de chute, exprimée d'après l'indice de Katz, Sauvan et Simonpietri (demi-somme du nombre lu après la première heure plus la moitié du nombre lu après la deuxième heure) est de 100 mm pour les tubes témoins mais n'est que de 4, 8 et 29 mm en présence de quantités respectives de 0,00062, 0,00031 et 0,00016 mg de

venin de *Cerastes cerastes*. Le venin de *Vipera lebetina mauritanica* est un peu moins actif et les hauteurs de chute sont 5, 19 et 32 mm pour les quantités respectives de venin : 0,00125, 0,00062 et 0,00031 mg.

Tous les venins d'Ophidiens qui ont été expérimentés ont le même effet : *Bitis arietans*, *B. gabonica*, *Vipera aspis*, *Naja haje*, *Naja tripudians*, *Crotalus atrox*. Les venins de Scorpions sont sans action à l'exception du venin de *Scorpio maurus* (sédimentation réduite de moitié avec 0,0025 mg). Les venins des scorpions suivants ont été éprouvés : *Androctonus australis*, *A. æneas*, *A. amoreuxi*, *Buthus occitanus*, *Buthacus arenicola*, *Leiurus quinquestriatus*, *Tityus serrulatus*, *Centruroides limpidus tecomanus*, *Centruroides* sp. Le venin des glandes parotoïdes de *Bufo mauritanicus*, le venin de l'araignée *Lycosa* sp., le venin du myriapode *Scutiger* sp., sont aussi sans action. En revanche, le produit de la macération d'une glande venimeuse d'abeille réduit la vitesse de sédimentation à 1,5, 7,5 et 25 mm (au lieu de 100) pour les dilutions de 1/20, 1/40 et 1/80.

Les sérums spécifiques neutralisent, pour les venins correspondants, l'action sur la sphérocytose et la sédimentation. Les activités paraspécifiques des sérums s'exercent, pour la sédimentation, dans les mêmes conditions que la neutralisation des autres propriétés. Les épreuves de sédimentation pourraient donc être utilisées pour le titrage *in vitro* des sérums antivenimeux thérapeutiques.

La sphérocytose des hématies provoquée par les venins a le caractère d'une action enzymatique qui s'exerce sur le plasma ou le sérum; elle est influencée par la température et le temps de contact. La température optimale paraît être autour de 37°, et le temps de 45 mn à 1 h; au-delà de cette durée, l'influence de la température sur le plasma, indépendamment du venin, trouble l'exactitude des observations. Le maximum de l'intensité de la réaction se montre pour une quantité optimale de venin. Fåhraeus et Bergenhem avaient écrit que l'action sur la sédimentation était due à la lysocythine produite par l'action de la lécithinase du venin de cobra sur les phosphatides du sérum. Cette opinion a été mise en doute par S. Gitter et ses collaborateurs.

Il semble bien que ce soit l'action de la lécithinase des venins qui soit responsable. En effet, on reproduit la sphérocytose et le ralentissement de la vitesse de chute en faisant agir le venin sur une solution d'ovovitellus fraîche à 1,5 % dans l'eau salée physiologique. On remarque aussi que les venins provoquant la sphérocytose sont tous des venins hémolytiques. Enfin, le chauffage des solutions de venin (de céraste et de lébétine) à l'ébullition pendant 1 h ne diminue que faiblement, de 1/4 environ, l'aptitude à provoquer la sphérocytose; les propriétés hémolytiques sont diminuées sensiblement dans la même proportion.

Mais si la sphérocytose est due à l'action de la lécithinase, il semblerait que le facteur de sphérocytose soit différent du facteur hémolytique.

On peut remarquer, en effet, que les doses de venin qui provoquent la sphérocytose sont considérablement inférieures aux doses hémolytiques (de 50 à 100 fois), et que le maximum du ralentissement de la sédimentation s'observe sans qu'il y ait d'hémolyse. De plus, on peut empêcher l'action hémolytique de la lysolécithine par le cholestérol, comme l'ont montré Kyes et Sachs, Delezenne et Ledebt. Or, le plasma ou la solution d'ovovitellus, soumis à l'action du venin de céraste ou de lébétine en présence de cholestérol, perdent leurs propriétés hémolytiques mais gardent intactes leur action sur la sphérocytose et la sédimentation des hématies. Celle-ci pourrait être due à une substance, libérée par la lécithinase, différente de la substance hémolytique.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) S. W. Mitchell et E. T. Reichert, *Med. News*, 42, 1883, p. 469-472.
(2) M. Kaufman, *Le venin de vipères*, Masson, Paris, 1889.
(3) B. Houssay et A. Sordelli, *C. R. Soc. Biol.*, 81, 1918, p. 12-14.
(4) J. J. Rossignoli, *C. R. Soc. Biol.*, 97, 1927, p. 414.
(5) B. Bergenhem, *Acta path. microbiol. scandin.*, Supp[t] 39-2, Upsala, 1938.
(6) S. Gitter, S. Kochwa et coll., *Arch. int. Pharmacodynamie et Thérapie*, 118, 1959, p. 350; *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, 9, 1960, p. 374-380; *Ibid.*, p. 391-399.

(*Institut Pasteur d'Algérie.*)

BIOLOGIE. — *Influence de l'exercice forcé sur les mitoses de l'épithélium cornéen, chez le Rat.* Note (*) de MM. **Affonso L. Ferreira**, **Renato Pinto Gonçalves** et **Lucien Lison**, présentée par M. Robert Courrier.

L'exercice à rythme modéré dans un tambour rotatif, produit, en un temps très court (5-30 mn), une réduction considérable du nombre de mitoses dans la cornée, chez le Rat. Cette diminution s'accentue pendant le repos (15 ou 30 mn) suivant l'exercice.

Nous avons soumis des rats à un exercice forcé, dans un tambour rotatif de 28 cm de diamètre, exécutant cinq révolutions par minute, pendant des périodes de 5, 10, 15, 30 et 45 mn et, après les avoir sacrifiés, soit immédiatement, soit après des intervalles de repos de 15 ou de 30 mn, nous avons déterminé le nombre de mitoses présentes dans l'épithélium cornéen.

36 animaux adultes, de l'un et l'autre sexe, de poids moyen de 204 g (extrêmes 271-143 g) ont été utilisés dans nos expériences. Chacun des 15 groupes expérimentaux a été constitué de deux animaux; les six restants ont servi de contrôle. Les animaux ont été sacrifiés par trauma cranien, afin d'éviter l'action dépressive de l'anesthésie sur les mitoses. Les comptages de mitoses ont été effectués par la technique indiquée dans une Note antérieure (1).

Le tableau ci-dessous indique, pour chaque groupe expérimental (composé de deux animaux) la moyenne du nombre des mitoses comptées dans 100 champs de microscope, constitués chacun par un carré de 125 μ de côté.

Résultats expérimentaux.

Temps de repos (mn).	Temps d'exercice (mn). 0.	5.	10.	15.	30.	45.	Moyennes lignes.
0	333	242	305	113	64	26	181
15	296	162	160	69	72	6	133
30	291	79	58	25	31	36	87
Moyennes colonnes	305	161	184	69	55	23	

Analyse de variance.

Source de variation.	Somme des carrés.	Degrés, de liberté.	Carré moyen.	F.
A. Entre groupes expérimentaux	434 812	17	25 577	6,5
Entre lignes	334 893	5	66 979	15,3
Entre colonnes	52 372	2	26 186	6,0
Interactions L × C	47 547	10	4 755	1,2
B. Erreur expérimentale	78 855	18	4 381	
C. Total	513 667	35	–	–

Dans l'analyse de variance des résultats, on a séparé les variations entre « colonnes », qui montrent les effets du temps d'exercice, et les variations entre « lignes », qui montrent les effets du temps de repos après l'exercice.

Dans les conditions adoptées, l'exercice provoque une réduction rapide et profonde du nombre de mitoses dans la cornée. Ceci est aisément visible aussi bien par la comparaison des moyennes individuelles que par l'examen des « moyennes colonnes ». Statistiquement, l'effet est hautement significatif ($F = 15,3$; $P < 0,01$). Par l'examen des « moyennes lignes », on peut voir que la chute du nombre de mitoses s'accentue pendant le repos qui suit l'exercice; l'effet est hautement significatif ($F = 6,0$; $P < 0,01$). Les interactions ne sont pas significatives.

Bullough ([2]), Ghadially et Green ([3]) ont décrit une diminution du nombre des mitoses dans l'épiderme chez des animaux soumis à 6-12 h d'exercice forcé dans un tambour rotatif. Nos expériences, faites dans des conditions très différentes, montrent qu'un stimulus de courte durée provoque une réponse presque immédiate. Le facteur déterminant ne peut être l'épuisement ni même la fatigue : 5 mn de traitement, correspondant seulement à un parcours linéaire de 21 m, soit donc un exercice léger, suffisent à causer une réduction accentuée du nombre des mitoses. Cependant, les conditions anormales de l'exercice dans le tambour rotatif doivent causer une violente perturbation psychologique, et l'action sur les mitoses pourrait donc être attribuée au « stress » plutôt qu'à l'exercice lui-même. Des expériences sont actuellement en cours pour l'étude de cette hypothèse.

D'après les données du tableau, le nombre des mitoses présentes 15-20 mn après le début de l'expérience (y compris le temps de repos éventuel) tombe à peu près à la moitié de la normale, et après 30-35 mn, à peu près au quart. Si l'on admet pour durée de la mitose celle établie par Friedenwald ([4]) pour la cornée normale du rat, un simple arrêt des entrées en mitose ne peut expliquer une si rapide diminution des mitoses visibles. Comme aucune image de mitoclasie n'est visible, on est forcé d'admettre une accélération de la mitose.

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) A. L. Ferreira, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1959.
([2]) W. S. Bullough, *Proc. Roy. Soc. London.*, 135, 1947, p. 233.
([3]) F. N. Ghadially, H. N. Green, *Brit. J. of Exp. Path.*, 1957, p. 100.
([4]) J. S. Friedenwald, *Bull. John Hopkins Hosp.*, 73, 1943, p. 143.

(Faculté de Médecine de Ribeirão Prêto, São-Paulo.)

BIOLOGIE. — *Sur les échanges entre fourmillières de deux espèces différentes mis en évidence par les radioisotopes.* Note (*) de MM. **Rémy Chauvin**, **Guy Courtois** et **Jacques Lecomte**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons administré 50 mC d'or radioactif à une fourmillière de *Formica polyctena* établie dans un bois de 10 ha près d'Épernon (Eure-et-Loir) au milieu d'une dizaine de nids de *Formica rufa*. L'or, mélangé à un sirop de sucre concentré, a été versé sur la fourmillière de *polyctena* le soir du 16 mai (20 h 30 m). Dès le lendemain matin (9 h), 17 mai, les fourmis prélevées sur les huit pistes que nous avions eu soin de baliser au préalable, se sont montrées radioactives à des distances de prélèvement variant de 10 à 40 m du nid. Le soir du 17 mai, et surtout dans la journée du 18, nous avons noté l'existence d'une radioactivité incontestable, nettement différente du bruit de fond mesuré au même moment *dans trois fourmillières de rufa* éloignées de 30 à 60 m de celle de *polyctena* (mesures effectuées à l'aide d'un détecteur portatif à scintillation (Scintillac). Nous avons noté d'ailleurs que les pistes de *polyctena* aboutissent à des pins (*Pinus sylvestris*) situés à peine à 10 m des nids de *rufa*; il est donc probable que les territoires de chasse doivent se recouvrir au moins partiellement. D'autre part, la transmission de la radioactivité a donné lieu aux conclusions suivantes :

1° Les brindilles du nid des *rufa*, pas plus que les feuilles mortes ramassées sur les pistes de *polyctena*, ne sont nettement radioactives. Les feuilles donnent parfois un petit nombre de chocs surnuméraires et l'on y décèle alors quelques fourmis qui s'y trouvent mélangées et qu'il est difficile d'exclure complètement.

2° Le « Scintillac » est seul à mettre l'activité en évidence sur les nids de *rufa*. Des comptages, effectués avec un ensemble de comptage Edith et une sonde DCS 1, sous château de plomb, ne montrent qu'une activité médiocre ou nulle, même le 18, et même en prélevant à chaque fois dans chaque nid une quantité de fourmis correspondant à un volume de 50 ml. Les *rufa* qui contiennent de l'isotope doivent donc se trouver en petit nombre sur chaque fourmillière et seule une mesure globale peut les déceler.

3° Il nous est apparu comme peu probable que la contamination des *rufa* puisse se faire, par conséquent, en traversant seulement les pistes de *polyctena*. Mais nous avons voulu nous en assurer en mesurant séparément l'activité des pattes, de la tête, du thorax et de l'abdomen. Nous avons donc opéré sur une fourmi isolée qui donnait le nombre stupéfiant de 200 000 chocs par seconde (c/s) si bien qu'il nous a été possible de la retrouver avec la seule aide du Scintillac, dans l'herbe où elle s'était échappée. Or, toute l'activité de cette *polyctena* était concentrée dans l'abdomen; ni les pattes, ni la tête, ni le thorax ne fournirent un nombre

de chocs significativement différent du bruit de fond. D'autre part, une quinzaine de *polyctena* actives à raison de 725 c/s ont été soumises aux mêmes mesures : nous avons sectionné leurs pattes à l'aide de ciseaux d'ophtalmologiste, en prenant soin de ne pas léser l'abdomen. Les pattes sont complètement inactives.

4° On pourrait penser que les deux espèces fréquentent sur les mêmes pins les mêmes pucerons pour en prélever le miellat, et se contaminent de cette façon; mais nous n'avons pu, jusqu'ici, mettre en évidence des pistes de *rufa* se dirigeant vers les pins que fréquente *polyctena*; d'autre part, la tête séparée de *polyctena* est inactive ou à peu près inactive; nous pensons donc devoir rejeter l'hypothèse d'une régurgitation des matières radioactives auprès des pucerons; régurgitation qui serait ensuite absorbée par les ouvrières de *rufa*.

5° Restent deux autres hypothèses que nous considérons comme très peu probables, sans pouvoir les exclure *a priori*; *rufa* utiliserait les excréments de *polyctena* et les entraînerait dans son nid; ou bien *rufa* attaquerait *polyctena* et dévorerait son abdomen chargé de matériaux radioactifs. Mais Lange [1] (1959) est d'avis que c'est plutôt *polyctena* qui tend à attaquer *rufa*.

Mais le fait que les pistes de *polyctena* soient inactives aussi bien que leurs pattes, nous incline à avancer une autre hypothèse : *celle d'un contact buccal avec échange de nourriture* entre *polyctena* et *rufa*, bien qu'elles soient d'espèces différentes. Des contacts de tous ordres sont fréquents entre fourmillières, ou parties de fourmillières, de la même espèce, par exemple entre les colonies polycaliques dont l'ensemble des nids peut couvrir 10 ha. D'autre part, d'après Gösswald [2], les colonies de *polyctena* sont peu farouches et l'on peut en mélanger de diverses provenances sans trop de dégâts. Sans doute ces deux caractères : polycalisme et caractère « ouvert » (au sens de Le Masne) de la colonie, expliquent-ils les rapports entre les deux espèces démontrés par les isotopes, bien que nous ne soyions pas encore fixés sur la nature exacte de ces rapports. La rapidité avec laquelle ils s'établissent (24 h environ) nous paraît un argument de plus en faveur d'une transmission buccale. Rappelons enfin que Göswald et Kloft [3] ont mis en évidence, *au laboratoire*, des échanges de nourriture entre les *Formica* de différentes espèces et notamment entre *polyctena* et *rufa*.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) R. Lange, *Z. angew. Entom.*, 45, 1959, p. 188-197.
(2) K. Gösswald, *Z. angew. Entom.*, 34, 1952, p. 1-44.
(3) K. Gösswald et W. Kloft, *Entomophaga*, 5, 1960, p. 33-43.

(*Laboratoire d'Éthologie expérimentale, École pratique des Hautes Études, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise* et *Section d'Application de Radioéléments, Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise.*)

BIOSPÉOLOGIE. — *Le développement et la croissance des Copépodes Harpacticides cavernicoles (Crustacés)*. Note (*) de M. **Raymond Rouch**, transmise par M. Albert Vandel.

Les genres cavernicoles *Antrocamptus* et *Nitocrella* ont un nombre d'œufs (4 à 8), réduit par rapport à celui observé chez les différents genres d'Harpacticides épigés (15 à 25 œufs par sac ovigère). L'étude du développement de cinq espèces différentes d'Harpacticides élevées à la même température, a permis de mettre en évidence un allongement de la durée des phases larvaires des espèces troglobies par rapport à celle des espèces troglophiles ou épigées.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du développement des Copépodes. Ceux de M. Maupas (1), P. A. Chappuis (2), (3), E. W. Borutzky (4) nous renseignent sur la plupart des genres épigés d'Harpacticides d'eau douce qu'on trouve en Europe : *Phyllognathopus*, *Canthocamptus*, *Bryocamptus*, *Moraria*, *Epactophanes*, *Maraenobiotus*, *Parastenocaris*.

Par contre, le cycle de développement des Harpacticides cavernicoles n'avait fait l'objet d'aucune étude jusqu'à ce jour.

Des élevages poursuivis depuis deux ans dans la grotte du Laboratoire souterrain de Moulis m'ont permis de rassembler quelques données sur la longueur du cycle de développement de trois espèces d'Harpacticides troglobies : *Nitocrella subterranea*, *Antrocamptus catherinae* et *Elaphoidella Coiffaiti*.

Conditions d'élevages. — La très forte hygrométrie de l'air ambiant qui empêche toute évaporation rapide, la température constante de l'eau (11°), sont les principales caractéristiques de la grotte de Moulis qui a servi de cadre à mes élevages. Ceux-ci sont réalisés dans de petites coupelles « verres de montre ». Malgré leur faible taille, les adultes (0,4 à 0,9 mm) et les jeunes (un nauplius de *Nitocrella subterranea* mesure 0,07 mm) sont ainsi facilement repérables à la loupe binoculaire.

La majorité des Harpacticides d'eau douce sont des formes benthiques, au thigmotropisme positif très net; les cavernicoles ne font pas exception à cette règle. C'est pourquoi j'ai choisi un substrat aussi naturel que possible, formé de grains de calcite.

L'argile de grotte constituait le seul élément nutritif lors de mes premiers élevages.

Nitocrella subterranea et *Antrocamptus Coiffaiti* ont vécu et se sont reproduits parfaitement dans ce milieu qui offre l'intérêt d'être très stable, et qui peut durer cinq à six mois sans que le moindre apport soit nécessaire. *Elaphoidella Coiffaiti* survit également dans l'argile (des adultes, capturés le 5 avril 1960, sont toujours vivants). Toutefois les animaux s'engluent progressivement dans ce milieu, et il est préférable d'offrir à cette espèce

des déchets divers provenant du jour où on les capture. Dans ces conditions le milieu s'épuise beaucoup plus rapidement. Il devient alors nécessaire d'apporter régulièrement des débris organiques aux *Elaphoidella Coiffaiti* en élevage.

Nombre des œufs. — Le sac ovigère porté par les femelles d'*Antrocamptus catherinæ* contient généralement quatre à six œufs, exceptionnellement, huit œufs. Il en est de même pour les *Nitocrella subterranea*, où le nombre des œufs n'est jamais supérieur à huit.

Ces chiffres sont nettement inférieurs à ceux observés chez la plupart des Harpacticides classiques des eaux douces européennes. Les *Canthocamptus*, les *Atteyella* et les *Bryocamptus* ont un sac ovigère qui contient en moyenne 15 à 25 œufs. Il convient de rappeler toutefois que chez le genre *Arcticocamptus* composé d'espèces sténothermes d'eau froide, qui vivent à haute altitude, les femelles ovigères ne portent que deux œufs dans leur sac ovigère.

Durées de développement post-embryonnaire. — Une femelle ovigère de *Nitocrella subterranea* capturée le 8 avril 1960 donne des jeunes le 22 avril 1960. Ceux-ci sont adultes le 21 juillet 1960. Le 10 août, deux femelles dont le développement a duré trois mois sont ovigères, mais je n'ai pu obtenir de seconde génération.

— Le développement complet d'*Antrocamptus catherinæ* est de l'ordre de trois mois et demi. Les adultes ne tardent pas à s'accoupler, mais les femelles ne deviennent ovigères qu'un mois et demi après qu'on ait observé les premiers adultes dans les élevages.

Ces femelles ovigères ont donné une seconde génération (fait assez rare dans les élevages de cavernicoles) dont la durée de développement a été également de trois mois et demi.

Antrocamptus catherinæ est une espèce très rare, dont on ne connaissait que la femelle. Les élevages réalisés dans la grotte de Moulis m'ont permis d'obtenir le mâle qui fera l'objet d'une description ultérieure.

— Les mâles et les femelles d'*Elaphoidella Coiffaiti* s'adaptent bien aux conditions d'élevage qui leur sont offertes. Les accouplements sont nombreux, mais les femelles ne pondent pas et je n'ai pu obtenir jusqu'ici qu'un résultat partiel.

Le 5 avril 1960, une femelle est isolée, car il semble qu'elle soit ovigère : une série de dix observations du 22 avril au 19 juillet ne me permettent pas de retrouver de jeunes. Le 5 août, j'aperçois trois copépodites qui meurent, le 17 août, au 3e stade copépodite.

On peut donc envisager une durée de développement de l'ordre de cinq mois pour cette espèce.

Comparaisons avec un Harpacticide troglophile et un Harpacticide épigé. — A titre de comparaison, j'ai élevé dans des conditions de température

identiques à celles qui sont réalisées dans la grotte de Moulis, un Harpacticide ubiquiste : *Moraria varica* et un Harpacticide épigé *Canthocamptus staphylinus*.

Un couple *in copula* de *Moraria varica* isolé dans un élevage le 15 juin 1960 donne une série d'adultes qui s'accouplent dès le 15 août 1960.

Le *Canthocamptus staphylinus* à 12° met un mois pour parcourir les différents stades qui l'amènent du premier stade nauplien à l'état d'adulte.

Conclusion. — Il est intéressant de rapporter ici l'influence que peut avoir la température sur la durée de développement d'un Harpacticide.

P. A. Chappuis (²) donne le résultat suivant pour le *Phyllognathopus viguieri :* à 18°C le développement post-embryonnaire s'effectue en 15 jours. A 24°C, en 8 jours.

Mes élevages de *Canthocamptus staphylinus* donnent les valeurs suivantes : à 12°C la durée des phases larvaires est d'un mois; à 20°C, celle-ci est de 19 jours seulement.

C'est pourquoi, il m'a paru nécessaire de réaliser des élevages dans des conditions de température égales, afin d'avoir des termes de comparaison significatifs, qui peuvent se résumer ainsi :

— la durée des phases larvaires des trois espèces cavernicoles étudiées est de trois à cinq mois;

— celle d'une espèce troglophile est de deux mois seulement;

— celle enfin d'une espèce épigée n'excède pas un mois.

La diminution du nombre des œufs, l'allongement de la durée du développement post-embryonnaire confirment la règle déjà observée pour de nombreux cavernicoles (Planaires, *Meta* et *Leptoneta*, *Niphargus* et *Cæcobarbus*).

(¹) M. Maupas, *Comptes rendus*, 115, 1892, p. 135.
(²) P. A. Chappuis, *Rev. Suisse de Zool.*, 24, 1916, p. 521-524.
(³) P. A. Chappuis, *Zool. Anz.*, 48, 1916, p. 20-31.
(⁴) E. W. Borutzky, *Arb. Biol. Stat. Kossino*, 3, 1926, p. 49-63.

(Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Composition chimique de la lactosidérophiline (lactotransferrine) isolée du lait de Femme.* Note (*) de MM. **Jean Montreuil**, **Gérard Biserte**, Mlles **Suzanne Mullet**, **Madeleine Spik** et **Nicole Leroy**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La composition en oses, osamines, acide sialique et acides aminés de la lactosidérophiline (lactotransferrine) du lait de Femme a été précisée; elle est différente de la composition de la sidérophiline plasmatique. La lactosidérophiline ne possède pas d'acide aminé N-terminal.

La méthode de relargage par le sulfate d'ammonium, associée à la chromatographie sur échangeurs d'ions, nous a permis d'isoler du lait de Femme un glycoprotéide de coloration rose saumon qui possède, comme la sidérophiline plasmatique, la propriété de fixer réversiblement le fer. Il s'en distingue par ses propriétés physiques, chimiques et immunologiques. Il s'agit donc d'un mucoïde spécifique que nous avons appelé : *lactosidérophiline* ou *lactotransferrine* (1). Nous en avons entrepris l'étude chimique en appliquant les méthodes chromatographiques classiques d'identification et de dosage des glucides et des acides aminés.

La composition en oses a été déterminée par la méthode de chromatographie quantitative sur papier des oses constituant les glycoprotéides de Montreuil et Scheppler (2). L'acide sialique a été identifié selon les modes opératoires décrits par Zilliken et coll. (3) et par Svennerholm et Svennerholm (4). La nature de l'osamine a été précisée en appliquant la méthode de désamination oxydative par la ninhydrine de Gardell et coll. (5) et par la technique de chromatographie sur échangeurs de cations de Gardell (6). Les acides aminés ont été dosés par la méthode des DNP-aminoacides de Lévy (7) (*voir* Biserte et coll.) (8) et la détermination des acides aminés N-terminaux a été réalisée par la méthode des DNP-aminoacides de Biserte et Osteux (9).

Compositions comparées de la lactosidérophiline (lactotransferrine) du lait de femme et de la sidérophiline (transferrine) du plasma humain.

Composition en oses (nombre de résidus) (a).

		Sidérophiline.	
	Lactosidérophiline.	(b).	(c).
Galactose	10	6	8
Mannose	7	6	4
Xylose	1	1	0
Fucose	5	Traces	Traces
Glucosamine	13	10	10
Acide N-acétylneuraminique	3	4	4

Composition en acides aminés.

	Lactosidérophiline.		Sidérophiline ([d]).	
	Résidus pour 100 résidus d'amino-acides.	Nombre de résidus ([a]).	Résidus pour 100 résidus d'amino-acides.	Nombre de résidus ([a]).
Acide aspartique	11,36	92	11	83
» glutamique	9,34	76	8,4	63
Arginine	6,52	53	4,1	31
Histidine	1,93	16	3,65	27
Lysine	6,34	51	9,10	69
Alanine	11,68	95	9,25	70
Cystine	1,87	15	3,75 (e)	28
Glycocolle	8,90	72	7,75	59
Leucine et isoleucine	11,78	96	12,40	94
Phénylalanine	4,49	36	3,65	28
Proline	5,29	43	6,35	48
Sérine	7,39	60	5,95	45
Thréonine	4,60	37	4,90	37
Tyrosine	1,05	9	4,60	35
Valine	7,49	61	5,15	39
Acide aminé N-terminal	Néant		Valine ([f])	

([a]) Le nombre de résidus a été calculé pour un poids moléculaire de 95 000 dans le cas de la lactosidérophiline et de 88 000 dans le cas de la sidérophiline.

([b]) Résultats des auteurs.

([c]) Résultats de Schultze et coll. ([10]).

([d]) Résultats de Schultze et coll. ([11]).

([e]) Résultat exprimé en cystine-2.

([f]) Résultats de Putnam ([12]) et de Eriksson et Sjöquist ([13]), confirmés par les auteurs.

Le tableau ci-contre rassemble nos résultats. Nous y avons fait figurer, à titre comparatif, la composition de la sidérophiline plasmatique.

L'analyse chimique montre que la composition en glucides et en acides aminés de la lactosidérophiline (lactotransferrine) du lait de Femme est différente de celle de la sidérophiline (transferrine) du plasma humain. Elle confirme la spécificité de la lactosidérophiline, que les analyses physiques et immunologiques avaient antérieurement révélée ([1]).

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) J. Montreuil et S. Mullet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1736; J. Montreuil, J. Tonnelat et S. Mullet, *Biochim. Biophys. Acta*, 45, 1960, p. 413.

([2]) J. Montreuil et N. Scheppler, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 13.

([3]) F. Zilliken, G. A. Braun et P. György, *Arch. Biochem. Biophys.*, 54, 1955, p. 564; 63, 1956, p. 394.

([4]) E. Svennerholm et L. Svennerholm, *Nature*, 181, 1958, p. 1154.

([5]) S. Gardell, F. Heijkensjold et A. Ruchnorlund, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 970.

([6]) S. Gardell, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 207.

([7]) A. L. Lévy, *Nature*, 174, 1954, p. 126.

([8]) G. Biserte, J. W. Holleman, J. Holleman-Dehove et P. Sautière, *J. Chromat.*, 2, 1959, p. 225.

([9]) G. BISERTE et R. OSTEUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1951, p. 50.
([10]) H. E. SCHULTZE, *Dtsch. med. Wschr.*, 83, 1958, p. 1742; H. E. SCHULTZE, H. SCHMIDTBERGER et H. HAUPT, *Biochem. Ztschr.*, 329, 1958, p. 490.
([11]) H. E. SCHÜLTZE, K. HEIDE et M. MULLER, *Behringwerk-Mitteilungen*, 32, 1957, p. 1.
([12]) F. W. PUTNAM, *Science*, 122, 1955, p. 275.
([13]) S. ERIKSSON et J. SJOQUIST, *Biochim. Biophys. Acta*, 45, 1960, p. 290.

(*Laboratoires de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille et de la Faculté des Sciences de Lille.*)

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **Théo Weimer** et M[lle] **Marianne Bretz** sont adjoints à la délégation précédemment formée pour représenter la France à l'Assemblée générale que l'**Union astronomique internationale** doit tenir à Berkeley, Californie, du 15 au 24 août 1961.

La séance est levée à 16 h 35 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1961.

A Ciba foundation Symposium on the nature of Sleep, by G. E. W. WOLSTENHOLME and MAEVE O' CONNOR. London, J. and A. Churchill Ltd., 1961; 1 vol. 21 cm.

Study in exponential polynomials, by ARNE NORDLANDER. Thèse Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 vol. 23,5 cm.

Atomic energy and Law interamerican symposium, San-Juan, Puerto Rico, 16-19 novembre 1959, edited by JARO MAYDA. School of Law, University of Puerto Rico, 1960; 1 vol. 26 cm.

Acta Oto-laryngologica, suppl. 166 : *Vascular reactions of the human nasal mucosa on exposure to cold*, by BÖRJE DRETTNER. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 vol. 26,5 cm.

Upper-Wind structure, by T. O. ERIKSSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 vol. 24 cm.

Experimental studies of electron-gamma directional correlations, by BO-GÖRAN PETTERSSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Chemical and Biophysical studies of microscopic structures in compact bone, with special References to the Distribution of Nitrogen, Calcium and Phosphorus and the Rates of Uptake of Calcium and Phosphorus, by JOHN STRANDH. Thèse. Uppsala, Almqvist and wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc. 23,5 cm.

A search for faint blue stars. XXIII. *Galactic Clusters*, by WILLEM J. LUYTEN. Minneapolis, Minn. The Observatory, University of Minnesota; 1 fasc. 27 cm.

A vida e a obra de Pasteur 1822-1895, por H. C. DE SOUZA ARAUJO, in *Revista brasileira de medicina*, vol. 17, n° 12, 1960; 1 extrait 27 cm.

A systematic study of L. *absorption spectra*, by BERTIL NORDFORS. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Experimental studies of nuclear Levels in some neutron deficient Thallium and Mercury isotopes, by BO JUNG. Thèse, in *Acta universitatis upsaliensis*, 1. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri A B, 1961; 1 fasc. 24 cm.

A la mémoire de Paul Lemoine 1878-1940. Saintes, Imprimerie Delavaud, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (*Plantes vasculaires*). 110e famille *Dichapétalacées*, par B. DESCOINGS. Paris, Typographie Firmin-Didot, 1961; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Dosage de l'eau dans les solvants organiques par absorption infrarouge et mesure des constantes diélectriques*, par MONIQUE DESNOYER. Rapport C. E. A., n° 1254. Thèse. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1959; 1 fasc. 27 cm.

Ministère des Travaux publics et des Transports. Institut géographique national. *Exposé des travaux de l'Institut géographique national*, année 1959. *Texte et Planches.* Paris, Imprimerie de l'Institut géographique national, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Encyclopédie biologique. LVI. *Les plantes utiles du Gabon*, par ANDRÉ RAPONDA-WALKER et ROGER SILLANS. Préface de JEAN-L. TROCHAIN. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1961; 1 vol. 28 cm (présenté par M. Roger Heim).

Académie serbe des sciences. Académie yougoslave des sciences et des arts. Académie slovène des sciences et des arts. Comité interacadémique R. J. Boskovic. Livre 1. *Actes du symposium international R. J. Boskovic* 1958. Beograd, Zagreb, Ljubljana, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Probleme actuale de biologie si stiinte agricole. Lucrare dedicata G. IONESCU-SISESTI cu prilejul implinirii a 75 de ani. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 30 cm.

Fauna republicii populare romîne. Protozoa. Vol. I *Rhizopoda*, fasc. 2. *Euamoebidea* de IOSIF LEPSI. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Id. *Nematoda*, Vol. II, fasc. 3. *Mermithidæ*, de D. COMAN. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Functii aproape periodice, de C. CORDUNEANU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Grupuri cu operatori. Teoremele de descompunere ale algebrei, de D. BARBILIAN. Bucuresti, Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Académie des sciences de l'U.R.S.S. *Sbornik Tabliz i nomogramm dlja obrabotki nablioudenii iskousstvennykh spoutnikov zemli* (Recueil de Tableaux et nomogrammes pour l'exploitation des observations des satellites artificiels de la terre), par I. D. JONGOLOVITCH et V. M. AMELIN. Moscou, 1960; 1 vol. 30 cm (en langue russe).

Académie des sciences de Géorgie. Institut de chimie et électrochimie appliquées. *Proiskhojdenie organitcheskikh vechtchestv i jizni na zemle* (Origine des substances organiques et de la vie sur la terre), par P. N. DJAPARIDZE. Tiflis, 1959; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Gidroelektrometallurgija Khroma. Sbornik rabot* (Hydroélectro-métallurgie du chrome. Recueil de travaux). Tiflis, 1959; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Praktitcheskœ roukovodstvo po spektral'nomou analizy (Manuel pratique d'analyse spectrale), par VIKTOR SEMENOVITCH BOURAKOV et ANTON ANTONOVITCH IANKOVSKII. Minsk, Académie des sciences de Biélorussie, 1960; 1 vol. 20,5 cm.

Année géophysique internationale. Participation française. Série IV, fasc. 1. *Aurores et ciel nocturne. L'observation des aurores pendant l'année et la coopération géophysiques internationales* (1957-1959), par DANIEL BARBIER et GILBERT WEILL. *Photométrie photoélectrique de l'aurore à Port-aux-Français* (*Kerguelen*) (11 *août* 1957-31 *mars* 1959), par DANIEL BARBIER et ANDRÉ PÉRON. *Photométrie photoélectrique de la luminescence du ciel nocturne aux observatoires de Haute-Provence et de Tamanrasset* (*mai* 1957-*janvier* 1960), par DANIEL BARBIER. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Encyclopédie française. Tome 4, vol. I et II. *La vie. Fondement. Maintien. Reproduction.* Directeur PIERRE-PAUL GRASSÉ. Paris, Larousse, 1960; 2 vol. 30,5 cm.

Académie des sciences du Kazakstan. Section de géographie. *Ozera severnogo Kazakhstana* (Lacs du Kazakstan septentrional). Ara, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. Institut de Zoologie. *Zoogeografija Kazakhstana* (Zoogéographie du Kazakstan), par ALEKSANDR VASIL'EVITCH ATHANAS'EV. Ara, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. *Ptitsy Kazakhstana*. I. (Oiseaux du Kazakstan), par ALEKSANDROVITCH DOLGOUCHIN. Ara, 1960; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. Institut de Pédologie. *Potchvy Kazakhskoï* S. S. R. I. II. III. (Sols du Kazakstan). Ara, 1960; 3 vol. 23 cm (en langue russe).

Extraits du Bulletin de la *Société chimique de* France, 1953, n° 3, p. 42 : *Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique* (30e Mémoire). *Essai d'ordre chimique sur la structure cyclohexanique en chaise*, par RAYMOND CORNUBERT. 1953, 20, n° 162, p. 816 : (31e Mémoire); *α α'-dibenzylcyclohexanols*; *phénomènes de transposition entre ces alcools*, par RAYMOND CORNUBERT, PIERRE ANZIANI, MAURICE DESCHARMES et MONIQUE LAFONT-LEMOINE. 1955, n° 6, p. 46 : (32e Mémoire); *Contribution à l'étude des polybromocyclohexanes*, par RAYMOND CORNUBERT, ANDRÉ RIO et PIERRE SÉNÉCHAL. 1955, n° 7, p. 60 : (33e Mémoire); *Contribution à l'étude des polybromocyclohexanes* (*suite*), par RAYMOND CORNUBERT et ANDRÉ RIO. 1955, n° 8 p. 75 : (34e Mémoire); *Au sujet du principe de Hassel de la prééminence des substitutions équatoriales chez les dérivés cyclohexaniques*, par RAYMOND CORNUBERT. 1955, n° 79, p. 400 : (35e Mémoire); *Réducteurs doux pour la préparation de certains cyclanols stéréoisomères*, par RAYMOND CORNUBERT, GUY BARRAUD, MICHEL CORMIER, MAURICE DESCHARMES et HANS GUNTHER-EGGERT. 1955, n° 80, p. 408. (36e Mémoire); *Nouvelle méthode de préparation de certains isomères* cis *de cyclohexanols substitués en α par rapport à la fonction*, par PIERRE ANZIANI, ANDRÉ AUBRY, GUY BARRAUD, MARIE-MADELEINE CLAUDON et RAYMOND CORNUBERT. 1957, n° 264, p. 1499 : (37e Mémoire); *αα'-tri-et-tétramétylcyclohexanols. Condensation de cétones trisubstituées en α et α' et du benzaldéhyde*, par GUY BARRAUD, RAYMOND CORNUBERT et Mme A. M. LEMOINE-TRESSONT. 1958, n° 46, p. 335 : (38e Mémoire); *αα'-dipropylcyclohexanones et cyclohexanols*, par PIERRE BOURGUIGNON, RAYMOND CORNUBERT et PIERRE LAFONT. 1958, n° 153, p. 837 : (39e Mémoire); *Contribution à l'étude de diverses diméthylcyclohexanones*, par DANIEL CAPON, MARIE-MADELEINE CLAUDON, RAYMOND CORNUBERT, HUBERT LEMOINE, RENÉ MALZIEU et GILBERT VIVANT. 1958, n° 154, p. 843 : (40e Mémoire); *Étude des 2.3 et 2.5-diméthylcyclohexanones*, par MARIE-MADELEINE CLAUDON, RAYMOND CORNUBERT, HUBERT LEMOINE et RENÉ MALZIEU. 1958, n° 155, p. 847 (41e Mémoire); *Étude des diméthyl-2.4-, 3.4- et 3.5-cyclohexanones*, par DANIEL CAPON, MARIE-MADELEINE CLAUDON, RAYMOND CORNUBERT, HUBERT LEMOINE et GILBERT VIVANT. 1958, n° 216, p. 1340 : (42e Mémoire); *Contribution à l'étude des inversions chez des cyclohexanones et des cyclohexanols stéréoisomères*, par RAYMOND CORNUBERT, FRANÇOIS LAINÉ et HUBERT LEMOINE. 1958, n° 217, p. 1346 (43e Mémoire) *Chimie des n-menthones et de leurs dérivés, chimie des menthones racémiques et de leurs dérivés*, par FRANÇOIS LAINÉ, HUBERT LEMOINE et RAYMOND CORNUBERT. 1959 n° 65 p. 373 (44e Mémoire); *Au sujet du passage des méthylcyclohexanols aux chlorures de méthylcyclohexyle* par RAYMOND CORNUBERT, MONIQUE LAFONT-LEMOINE, KEYVAN NADJM-ABADI, RENÉ NICOLAS et BERNARD VUILLEMIN. 1959, n° 66, p. 385 : (45e mémoire); *Transposition entre cyclohexanols stéréoisomères*, par RAYMOND CORNUBERT, WLADIMIR KONDRACHOFF, MONIQUE LAFONT-LEMOINE, KEYVAN BADJM-ABADI et BERNARD VUILLEMIN. 1960, n° 133, p. 661 : (46e Mémoire); *Transposition d'alcoylcyclohexanols à fonction axiale à l'état d'alcoolate sous l'influence de l'oxygène à froid*, par BERNARD ALEXANDRE, RAYMOND CORNUBERT, YVES FAGNONI et WLADIMIR

KONDRACHOFF. 1960, p. 1332 (47e Mémoire); *Transposition sous l'influence d'une petite quantité d'oxygène, d'alcoylcyclohexanols axiaux à l'état d'alcoolate de sodium*, par BERNARD ALEXANDRE, RAYMOND CORNUBERT, YVES FAGNONI et WLADIMIR KONDRACHOFF. 1960, n° 287, p. 1747 : (48e Mémoire); *La structure gauche des n-menthols*, par RAYMOND CORNUBERT et HUBERT LEMOINE. 1961, n° 10, p. 240 : (49e Mémoire); *Peut-on utiliser la saponification des phtalates acides salifiés des alcoylcyclohexanols pour la détermination de la structure gauche de ces derniers?*, par DANIEL CAPON, RAYMOND CORNUBERT, YVES FAGNONI et GEORGES IVANOWSKY. Paris, Masson; 20 extraits 27 cm.

Les défenses de l'organisme, par LÉON BINET, in Collection *Que sais-je?*. Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 17,5 cm.

Sur les manifestations de la précarence dans les avitaminoses. Leur détection par la bioclinique expérimentale I. *Précarence* B, par GEORGES MOURIQUAND. Extrait des *Annales de la nutrition et de l'alimentation*, 1960, vol. XIV, n° 6; 1 tirage à part, 23 cm.

Intérêt de la chronaximétrie vestibulaire en otologie, par JEAN-CLAUDE LAFON, VIOLETTE EDEL, RENÉ CHIGHIZOLA et GEORGES MOURIQUAND, in *Lyon medical*, n° 9, 1961. Lyon, Association typographique lyonnaise; 1 fasc. 24 cm.

Correspondance du P. Marin Mersenne, religieux Minime, commencée par Mme PAUL TANNERY, publiée et annotée par CORNÉLIS DE WAARD. V. 1635. Paris, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1959; 1 vol. 23,5 cm.

Premier ministre. Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. *Le financement de la Recherche scientifique et technique en France.* Paris, le Progrès scientifique, numéro spécial, 1961, 1 fasc. 27 cm.

Colloques nationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. Extraits. *La chimie des hautes températures.* Second Colloque national, Paris, 28 novembre 1957. *Contribution à l'étude de la recristallisation des minéraux métamictes sous l'action de la chaleur*, par J. ORCEL et D. FAUQUIER. Paris, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Formation des prospecteurs et prospection de l'uranium en France et dans les territoires d'Outre-Mer (1945-1949); par JEAN ORCEL. Varsovie, Rapport au Congrès de la Fédération mondiale des Travailleurs scientifiques, septembre 1959; 1 fasc. 26,5 cm. (multicopie).

Sur une météorite pierreuse (chondrite) de Nadiabondi (Soudan oriental français), par ÉLISABETH JÉRÉMINE, JEAN ORCEL et A. SANDRÉA. *Daubenton* (1716-1799) *organisateur du cabinet d'histoire naturelle et créateur de l'Enseignement de la minéralogie au Jardin du roi, puis au Muséum*, par JEAN ORCEL. Paris, 84e Congrès des Sociétés savantes, 1959; 2 fasc. 24 cm.

Œuvres complètes de Bernard Palissy. Édition conforme aux textes originaux imprimés du vivant de l'auteur avec des *Notes et une Notice historique*, par PAUL-ANTOINE CAP. Nouveau tirage augmenté d'un *Avant-propos*, par JEAN ORCEL. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961; 1 fasc. 18 cm.

Quelques aspects chimiques de l'étude des météorites et leur signification, par JEAN ORCEL, in *Bulletin de la Société chimique de France*, 1961, p. 159. Paris, Masson, 1 extrait 27 cm.

(*A suivre.*)